

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

015670986 **Image available**

WPI Acc No: 2003-733173/200370

XRAM Acc No: C03-202159

XRPX Acc No: N03-586153

Replenishing developer for use in e.g. electrophotography, includes magnetic fine particle-dispersed resin carrier comprising inorganic compound particles and binder resin and toner containing solid wax
Patent Assignee: CANON KK (CANO); IKEDA N (IKED-I); MIKURIYA Y (MIKU-I); OKADO K (OKAD-I); YOSHIZAKI K (YOSH-I)

Inventor: IKEDA N; MIKURIYA Y; OKADO K; YOSHIZAKI K

Number of Countries: 030 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 1237051	A2	20020904	EP 20024506	A	20020227	200370 B
CN 1384401	A	20021211	CN 2002123708	A	20020228	200370
JP 2002258538	A	20020911	JP 200154233	A	20010228	200370
JP 2002328493	A	20021115	JP 200251490	A	20020227	200370
KR 2002070649	A	20020910	KR 200211052	A	20020228	200370
US 20030091922	A1	20030515	US 200281844	A	20020225	200370

Priority Applications (No Type Date): JP 200154233 A 20010228; JP 200154232 A 20010228

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 1237051	A2	E	53	G03G-015/08	
------------	----	---	----	-------------	--

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT
LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR

CN 1384401	A		G03G-009/107
------------	---	--	--------------

JP 2002258538	A	26	G03G-009/107
---------------	---	----	--------------

JP 2002328493	A	31	G03G-009/107
---------------	---	----	--------------

KR 2002070649	A		G03G-009/08
---------------	---	--	-------------

US 20030091922	A1		G03G-009/113
----------------	----	--	--------------

Abstract (Basic): EP 1237051 A2

NOVELTY - A replenishing developer comprises 1 part wt. of a carrier and 2-50 parts wt. of a toner. The carrier is a magnetic fine particle-dispersed resin carrier comprising inorganic compound particles and a carrier binder resin. The toner has a weight-average particle size of 3-10 μm and contains 1-40 wt.% of solid wax.

DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is included for a developing method employing the inventive replenishing developer. The method involves developing an electrostatic latent image on an image-bearing member (1) with a two-component developer comprising a toner and a carrier stored in a developer vessel, while supplying as required the inventive replenishing developer to the developer vessel.

USE - As a replenishing developer in e.g. electrophotography and electrostatic recording.

ADVANTAGE - The inventive replenishing developer allows stable image formation over a long period.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows an image forming apparatus including a rotary developing apparatus employing the inventive replenishing developer.

Image-bearing member (1)

pp; 53 DwgNo 1/8

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - IMAGING AND COMMUNICATION - Preferred Method:
The replenishing developer is supplied to the developer vessel in response to a toner consumption detected by determining a toner

concentration in the developer vessel.

Preferred Component: The carrier comprises a core and a resin coated on the core.

Preferred Property: The carrier has a volume-average particle size (d) of 15-60 μm , a true specific gravity of 2.5-4.5, a magnetization (σ_{1000} , measured at a magnetic field of 1000/4 π kA/m) of 15-Am²/kg, a residual magnetization (σ_{res}) of 0.1-20 Am²/kg, and a d/ σ_{res} ratio of less than 30 but not less than 1 (preferably 5.1-12.3). The ratio (A/B) of the flowability (A) of the carrier in a magnetized state and the flowability (B) of the carrier in a demagnetized state is at most 1.5, preferably at most 1.2.

POLYMERS - Preferred Component: The carrier binder resin comprises a thermosetting resin or a phenolic resin. The resin coating provided on the carrier core comprises silicone resin.

INORGANIC CHEMISTRY - Preferred Component: The inorganic compound particles comprise magnetic particles containing 0.03-5 wt.% (based on iron (Fe)) additive element(s) consisting of magnesium, silicon, manganese and/or phosphorus. The inorganic compound particles can be surface-treated with a lipophilizing, preferably a silane coupling agent.

Preferred Composition: The magnetic particles can contain zinc, copper, nickel, cobalt, aluminum, tin, titanium and/or zirconium in a total amount of 0.01-3 wt.% (based on Fe).

Title Terms: REPLENISH; DEVELOP; ELECTROPHOTOGRAPHIC; MAGNETIC; FINE; PARTICLE; DISPERSE; RESIN; CARRY; COMPRISE; INORGANIC; COMPOUND; PARTICLE; BIND; RESIN; TONER; CONTAIN; SOLID; WAX

Derwent Class: A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/08; G03G-009/107; G03G-009/113; G03G-015/08

International Patent Class (Additional): G03G-009/087; G03G-009/10; G03G-013/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05C2; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04A1; S06-A04C1

Polymer Indexing (PS):

<01>

001 018; P0226 P0282-R D01 D18 F30; H0328; S9999 S1490 S1478 S1456

002 018; P1445-R F81 Si 4A; S9999 S1490 S1478 S1456

003 018; ND01; Q9999 Q8617-R Q8606; Q9999 Q8639 Q8617 Q8606; Q9999 Q6791; B9999 B5209 B5185 B4740; B9999 B3554-R; B9999 B3327 B3190; B9999 B4842 B4831 B4740

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-328493
(P2002-328493A)

(43) 公開日 平成14年11月15日 (2002. 11. 15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 3 G 9/107		G 0 3 G 9/08	2 H 0 0 5
9/08			3 6 5
	3 6 5		3 7 4
	3 7 4	9/10	
9/10			3 3 1
審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 31 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-51490 (P2002-51490)
(22) 出願日 平成14年 2 月27日 (2002. 2. 27)
(31) 優先権主張番号 特願2001-54232 (P2001-54232)
(32) 優先日 平成13年 2 月28日 (2001. 2. 28)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001007
キャノン株式会社
東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号
(72) 発明者 池田 直隆
東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号キャノ
ン株式会社内
(72) 発明者 岡戸 謙次
東京都大田区下丸子 3 丁目30番 2 号キャノ
ン株式会社内
(74) 代理人 100090538
弁理士 西山 恵三 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁性微粒子分散型樹脂キャリア、二成分系現像剤及び補給用現像剤

(57) 【要約】

【課題】 流動性が高く、多数枚の画出しにおいても画像劣化のない耐久性に優れているキャリア及び二成分系現像剤を提供することにある。

【解決手段】 少なくとも磁性微粒子とバインダー樹脂とを有する複合体粒子で形成される磁性微粒子分散型樹脂キャリアであって、着磁後の流動度をA、消磁後の流動度をBとしたとき $A/B \leq 1.5$ であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも磁性微粒子とバインダー樹脂とを有する複合体粒子で形成される磁性微粒子分散型樹脂キャリアであって、着磁後の流動度をA、消磁後の流動度をBとしたとき $A/B \leq 1.5$ であることを特徴とする磁性微粒子分散型樹脂キャリア。

【請求項2】 上記比 A/B が $A/B \leq 1.2$ であることを特徴とする請求項1に記載のキャリア。

【請求項3】 上記比 A/B が $A/B \leq 1.1$ であることを特徴とする請求項1に記載のキャリア。

【請求項4】 該磁性微粒子が、マグネシウム成分、ケイ素成分、マンガン成分、リン成分の少なくとも1種を含有していることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のキャリア。

【請求項5】 該磁性微粒子が、マグネシウム成分、ケイ素成分、マンガン成分、リン成分の少なくとも1種を含有しており、各元素換算でFeに対する総量が0.03～5.0質量%であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載のキャリア。

【請求項6】 該磁性微粒子分散型樹脂キャリアの残留磁化 σ_r (Am^2/kg)と体積平均粒径 d (μm)が下記式を満足することを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載のキャリア。

$$1.0 \leq d/\sigma_r < 30.0$$

【請求項7】 上記 d/σ_r が $5.1 \leq d/\sigma_r \leq 12.3$ を満足することを特徴とする請求項6に記載のキャリア。

【請求項8】 該磁性微粒子は、亜鉛、銅、ニッケル、コバルト、アルミニウム、スズ、チタン、ジルコニウムからなるグループから選ばれる少なくとも1種の金属元素を含有しており、それらの成分の各金属元素に換算した総量がFeに対して0.01～3.0質量%含有し、かつ上記金属成分及びマグネシウム成分、ケイ素成分、マンガン成分、リン成分の各元素に換算した表面露出量の総量がFeに対して0.01～1.5質量%であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれかに記載のキャリア。

【請求項9】 該磁性微粒子において、マグネシウム成分、ケイ素成分、マンガン成分、リン成分の表面露出量が各元素換算に換算して総量が0.01～0.5質量%であることを特徴とする請求項8に記載のキャリア。

【請求項10】 該磁性微粒子が、マグネシウム成分を含有し、且つケイ素成分、マンガン成分及びリン成分からなるグループより選ばれる少なくとも1種を含有し、各元素換算の質量基準の比率が、下式を満たすことを特徴とする請求項1乃至9のいずれかに記載のキャリア。
マグネシウム元素：(ケイ素元素、マンガン元素及びリン元素の総量) = 1 : 9～9 : 1

【請求項11】 該キャリアの残留磁化が $7.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以下であることを特徴とする請求項1乃至10の

いずれかに記載のキャリア。

【請求項12】 該キャリアの残留磁化が $2.9 \sim 6.9 \text{ Am}^2/\text{kg}$ であることを特徴とする請求項1乃至10のいずれかに記載のキャリア。

【請求項13】 該磁性微粒子がマグネタイト粒子であることを特徴とする請求項1乃至12のいずれかに記載のキャリア。

【請求項14】 該磁性微粒子が、親油化処理剤によって親油化処理されていることを特徴とする請求項1乃至13のいずれかに記載のキャリア。

【請求項15】 該親油化処理剤がシランカップリング剤であることを特徴とする請求項14に記載のキャリア。

【請求項16】 該キャリアが該マグネタイト及び非磁性無機化合物を含有することを特徴とする請求項1乃至15のいずれかに記載のキャリア。

【請求項17】 該複合体粒子が重合合法によって得られることを特徴とする請求項1乃至16のいずれかに記載のキャリア。

【請求項18】 トナー粒子と外添剤とを有するトナーと、磁性微粒子分散型キャリアとを少なくとも有する二成分系現像剤であって、

該トナーが重量平均粒径 $3.0 \sim 9.0 \mu\text{m}$ であり、ワックスを40質量%以下含有しているトナーであり、該キャリアが、少なくとも磁性微粒子とバインダー樹脂とを有する複合体粒子で形成され、着磁後の流動度をA、消磁後の流動度をBとしたとき $A/B \leq 1.5$ を満足する磁性微粒子分散型樹脂キャリアであることを特徴とする二成分系現像剤。

【請求項19】 該外添剤が個数平均粒径 $3 \sim 100 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項18記載の二成分系現像剤。

【請求項20】 該キャリアが請求項2乃至17のいずれかに記載されたキャリアであることを特徴とする請求項18に記載の二成分系現像剤。

【請求項21】 補給用現像剤を補給しながら現像を行う現像方法に使用するための補給用現像剤であって、キャリア1質量部に対してトナー2～50質量部の割合で含有されており、

該トナーが重量平均粒径 $3.0 \sim 9.0 \mu\text{m}$ であり、ワックスを40質量%以下含有しているトナーであり、該キャリアが、少なくとも磁性微粒子とバインダー樹脂とを有する複合体粒子で形成され、着磁後の流動度をA、消磁後の流動度をBとしたとき $A/B \leq 1.5$ を満足する磁性微粒子分散型樹脂キャリアであることを特徴とする補給用現像剤。

【請求項22】 該キャリアが請求項2乃至17のいずれかに記載されたキャリアであることを特徴とする請求項21に記載の補給用現像剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真法、静電記録法等における静電荷像を現像するための磁性キャリアに関する。また、磁性キャリアを使用した二成分系現像剤及び補給用現像剤に関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真法としては、米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に種々の方法が記載されている。これらの方法は、静電荷像担持体の光導電層に光像を照射することにより静電荷像を形成し、次いで該静電荷像上にトナーを付着させて該静電荷像を現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、熱、圧力、加熱加圧あるいは溶剤蒸気等により定着し複写物又はプリントを得るものである。

【0003】該静電荷像を現像する工程は、摩擦帯電されたトナーを静電荷像の静電相互作用を利用してトナー像の形成を行うものである。一般に静電荷像をトナーを用いて現像する方法のうち、トナーをキャリアと混合した二成分系現像剤を使用する現像方法が高画質を要求されるフルカラー複写機又はプリンタには好適に用いられている。

【0004】この現像方法においては、該キャリアは摩擦帯電により適当量の正又は負の帯電量をトナーに付与し、また、該摩擦帯電の静電引力により、その表面にトナーを担持する。

【0005】トナーとキャリアを有する現像剤は、磁石を内包する現像スリーブ上に現像剤層厚規制部材により所定の層厚にコートされ、磁気力を利用することによって、静電荷像担持体（感光体）と該現像スリーブとの間に形成される現像領域に搬送される。

【0006】感光体と現像スリーブの間には、ある所定の現像バイアス電圧が印加されており、上記静電荷像は、該現像領域において、トナーによって現像される。

【0007】上記キャリアに対して要求される特性は種々あるが、特に重要な特性として適当な帯電性、印加電界に対する耐圧性、耐衝撃性、耐摩耗性、耐スベント性、現像性等が挙げられる。

【0008】例えば、現像剤を長期使用した場合には、キャリアの表面にスベントトナーと呼ばれる現像に寄与せぬトナーが融着し、トナーフィルミングが起こり、その結果、現像剤の劣化と、それに伴う現像画像の画像劣化が生じる。

【0009】一般に、キャリアの真比重が大きくなると、現像剤を上記現像剤層厚規制部材で現像スリーブ上に所定の層厚にする際に、或いは、現像器内での現像剤の攪拌の際に現像剤にかかる負荷が大きくなる。そのため、真比重の大きなキャリアを含有する現像剤を長期にわたり使用した場合には、(a)トナーフィルミング、(b)キャリア破壊、(c)トナーの劣化が生じ易くなる。

る。その結果、現像剤の劣化と、それに伴う現像画像の画質劣化が生じ易くなる。

【0010】また、キャリアの粒径が大きくなると、上記と同様に現像剤にかかる負荷が大きくなる為に、上記(a)～(c)が生じ易くなり、その結果、現像剤の劣化が生じ易くなる。また、この場合には(d)現像画像の細線再現性に怠ったものになりやすい。

【0011】従って、上記(a)から(d)が生じ易いキャリアにおいては、定期的に現像剤を交換する手数を要し、かつ、不経済である為に、現像剤にかかる負荷を減少させるか、或いは、キャリアの耐衝撃性や耐スベント性を改良することにより、上記(a)から(d)を防止し現像剤寿命を延ばすことが好ましい。

【0012】一方、キャリアの粒径を小さくすると、(e)静電荷像担持体にキャリアが付着しやすくなる。また、トナー粒径が一定でキャリアのみの粒径を小さくする場合には、(f)トナーの帯電量分布が広がり、特に低温環境下における現像の際にチャージアップしたトナーが非画像部へ飛翔してしまう（以下、「かぶり」と記す）という現象が発生しやすくなる。

【0013】上記(a)～(f)の課題を解決するためのキャリアとして、磁性微粒子分散型樹脂キャリアが提案されている。このキャリアは、粒子に形状的な歪みが少なく、粒子強度が高い球状にすることが比較的容易であり、流動性に優れている。更に粒子サイズも広範囲に制御できることから、現像スリーブ又はスリーブ内の磁石の回転数が大きい高速複写機や高速レーザービームプリンタ等に適している。

【0014】磁性微粒子分散型樹脂キャリアは、特開昭54-66134号公報や特開昭61-9659号公報に提案がなされている。しかしながら、上記磁性粒子キャリアは、磁性体を多量に含有せしめない場合には、

(g)その粒径に対して、飽和磁化が小さく、現像時に静電荷像担持体上にキャリアが付着しやすく、現像剤の補充、或いは、付着キャリアの回収機構を画像形成装置内に具備する必要がある場合がある。

【0015】また、磁性微粒子分散型樹脂キャリアにおいて、磁性体を多量に含有せしめた場合には、結着樹脂に対して磁性体の量が増加するために耐衝撃性が弱くなり、現像剤を上記現像剤層厚規制部材でスリーブ上に所定の層厚にする際に、キャリアからの磁性体の欠落が生じ易く、結果として、現像剤の劣化が生じ易くなる。

【0016】また、上記磁性微粒子分散型樹脂キャリアにおいて、マグネタイトを多量に含有せしめた場合には、比抵抗の低い磁性体の量が増加する為にキャリアの比抵抗が下がり、その結果、(h)現像時に印加するバイアス電圧のリークによる画像不良が生じ易くなり、また、マグネタイトを多量に含有せしめると、キャリアの残留磁化が高くなり、現像剤の搬送不良やトナーとの混合不良等が生じやすくなる。

【0017】一方、特開昭58-21750号公報に、キャリアコアを樹脂で被覆する技術が提案されている。樹脂により被覆されたキャリアは、耐スベント性、耐衝撃性、印加電圧に対する耐圧性を改良することができる。また、被覆する樹脂の帯電特性によりトナーの帯電特性を制御することが可能である為、被覆する樹脂を選択することによりトナーに所望の帯電電荷を付与することができる。

【0018】しかしながら、上記樹脂被覆キャリアにおいても、被覆樹脂の量が多くキャリアの比抵抗が高い場合には、低湿環境下でトナーのチャージアップ現象が生じ易くなる。また、被覆樹脂の量が少ない場合には、キャリアの比抵抗が低くなりすぎる為、現像バイアス電圧のリークによる画像不良が生じ易い。

【0019】また、被覆樹脂によっては、該樹脂で被覆されたキャリアの比抵抗が測定上適正な比抵抗と考えられるものでも、現像バイアス電圧のリークによる画像不良が生じ易い、或いは、低湿環境下でのチャージアップ現象が生じ易いものもある。

【0020】一方、主流の二成分現像方法は、現像によってトナーを消費させ、キャリアは消費させずに現像機内に滞留させるため、トナー成分のキャリアへの移行によるキャリア汚染が生じ、またはキャリアそのものが現像機内ストレスを受け、その樹脂被覆層が剥がれて、帯電性等の現像剤特性に影響を与え、画像濃度が変動したり、カブリが発生したりする。

【0021】この問題を解決するものとして、例えば、特公平2-21591号公報に、現像によって消費されるトナーと一緒にキャリアを追加し、現像機内のキャリアを少しずつ入れ替えることにより、帯電量の変化を抑制し、画像濃度を安定化する現像装置、いわゆるトリクル現像装置が開示されている。しかしながら、使用されるキャリアは飽和磁化の大きい鉄粉キャリアであるので、現像機内でのキャリアへのストレスが大きく、コピー操作を繰り返していく間にキャリア劣化しやすいため、補給キャリア量を多くしないと画像劣化が早くなりやすく満足のいくものではなかった。

【0022】また、特開平3-145678号公報には、あらかじめ現像機中に収容されているキャリアに比べて高い抵抗値を有するキャリアにトナーを含有させて帯電性の維持、画質低下を抑制することが開示されている。さらに特開平11-223960号公報には、より高い帯電量をトナーに付与するキャリアにトナーを含有させて帯電性の維持、画質低下を抑制することが開示されている。しかしながら、これらの方法では、トナー消費の差により入れ替わるキャリア量が異なることから、現像機中の現像剤の抵抗あるいは帯電量が変化し、画像濃度の変動が発生しやすくなり、満足のいくものではなかった。

【0023】さらに特開平8-234550号公報に

は、あらかじめ現像機中に収容されているキャリアと物性の異なるキャリアを含有させた補給トナーを複数種用い、各トナーを順次補給する方法が開示されている。しかしながら、実際には、一つのトナー補給容器内に複数の物性の異なるキャリアを含有させた補給トナーを交じり合わないよう現像機内に順次補給することは、キャリアとトナーの比重が極端に異なることから非常に困難であると共に、キャリアに対してトナーが多いためにキャリアの劣化が生じやすく、長期にわたり安定した画像を得ることができない。

【0024】この様に、今日求められる厳しい品質上の要求、例えば細線や小文字、写真或いはカラー原稿等、様々な対象に対応できること、更に高画質化や高品質化、高速化及び高耐久性を満足する磁性キャリアが望まれている。

【0025】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の問題点を解消したキャリア及び二成分系現像剤（補給用現像剤含む）を提供することにある。

【0026】本発明の目的は、キャリアの残留磁化が低く、かつ流動性が高いので、多数枚の画出しにおいても画像劣化のない耐久性に優れているキャリア及び二成分系現像剤を提供することにある。

【0027】本発明の目的は、キャリアの飽和磁化が高いので、静電荷像担持体へのキャリア付着がなく、カブリの発生が防止または抑制され、高画質なトナー画像を形成し得るキャリア及び二成分系現像剤を提供することにある。

【0028】本発明の目的は、温湿度に左右されことなく、高画質濃度で高精細なカラー像を形成しうるキャリア及び二成分系現像剤を提供することにある。

【0029】さらなる本発明の目的は、本体寿命を通じて安定な画像を得ることができる補給用現像剤及びそれを用いる現像方法を提供することができる。

【0030】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも磁性微粒子とバインダー樹脂とを有する複合体粒子で形成される磁性微粒子分散型樹脂キャリアであって、着磁後の流動度をA、消磁後の流動度をBとしたとき $A/B \leq 1.5$ であることを特徴とする磁性微粒子分散型樹脂キャリアに関する。

【0031】また、本発明は、トナー粒子と外添剤とを有するトナーと、磁性微粒子分散型キャリアとを少なくとも有する二成分系現像剤であって、該トナーが重量平均粒径 $3.0 \sim 9.0 \mu m$ であり、ワックスを40質量%以下含有しているトナーであり、該キャリアが、少なくとも磁性微粒子とバインダー樹脂とを有する複合体粒子で形成され、着磁後の流動度をA、消磁後の流動度をBとしたとき $A/B \leq 1.5$ を満足する磁性微粒子分散型樹脂キャリアであることを特徴とする二成分系現像剤

に関する。

【0032】さらに本発明は、補給用現像剤を補給しながら現像を行う現像方法に使用するための補給用現像剤であって、キャリア1質量部に対してトナー2～50質量部の割合で含有されており、該トナーが重量平均粒径3.0～9.0 μ mであり、ワックスを40質量%以下含有しているトナーであり、該キャリアが、少なくとも磁性微粒子とバインダー樹脂とを有する複合体粒子で形成され、着磁後の流動度をA、消磁後の流動度をBとしたとき $A/B \leq 1.5$ を満足する磁性微粒子分散型樹脂キャリアであることを特徴とすることを特徴とする補給用現像剤に関する。

【0033】

【発明の実施の形態】本発明で用いるキャリアは、少なくとも磁性微粒子とバインダー樹脂とを有する複合体粒子で形成される磁性微粒子分散型樹脂キャリア（以下「キャリア」と略することがある）である。

【0034】本発明者らは、前述の問題点を改良すべく種々研究、検討した結果、キャリアの着磁後の流動度をA、消磁後の流動度をBとしたとき $A/B \leq 1.5$ 、好ましくは $A/B \leq 1.2$ 、さらに好ましくは $A/B \leq 1.1$ を満足することが諸特性改良において有効であることを見出し、本発明に到達したものである。

【0035】 A/B が1.5より大きいと、現像槽及び現像剤担持体上において、二成分現像剤がキャリアの磁気凝集による流動性不良を生じ、スリーブ表面に現像剤が均一に載らず、画質不良を生じたり、又／あるいは、トナーの帯電分布が広がり、カブリやトナー飛散が生じ、長期にわたって高画質なトナー画像を形成し得ることがでない。

【0036】なお、ここでいうキャリアの着磁後の流動度A、消磁後の流動度Bは下記測定法によって得られた値である。

【0037】（キャリアの流動度の測定方法）キャリアの流動度は、筒井理化学機器(株)社製・カサ比重測定器で測定した値で示した。

【0038】より具体的には、23℃、60%の環境下で着磁または消磁したキャリア200gを恒温槽に入れ、23℃、60%で24時間保存し調湿した。調湿したキャリアを3分割し、各々から50 \pm 0.1gの測定キャリアをはかり取り、ロート底部のオリフィス（出口直径4mm）をふさいでからロートに移す。この時オリフィスの部分にキャリアが十分に詰まっているようにする。測定は、オリフィスを開いた瞬間にストップウォッチを作動し、最後にオリフィスを離れる瞬間に止め、その時間を0.2秒の単位で読み取る。測定は、3分割した測定キャリアの各々につき1回行い、3回の平均時間を流動度とした。

【0039】なお、キャリアが既に二成分現像剤になっている場合には、以下の方法でキャリアを分離し、消

磁、着磁を行い上記方法にて流動度を測定し、 A/B を算出した。

【0040】二成分現像剤を界面活性剤を添加した水に投入し、容器の外側からマグネットを用いて間接的にキャリアを引き付け、水を除くことでトナーを分離除去した。その後水洗を数回行った後乾燥した。

【0041】なお、キャリアの着磁後の流動度Aは、 $1000 \times (10^3/4\pi) \cdot A/m$ （1000エルステッド）の磁界下で着磁したキャリアを上記測定方法によって得られた値とした。また消磁は、着磁したキャリアが動かないように15mlサンプル瓶に詰め、消磁機（日本電磁測器(株)社製SR-L2520D）を用いて、交流消磁した。

【0042】本発明の磁性微粒子分散型樹脂キャリアは、磁性微粒子として特定のマグネタイト粒子を分散させてなる複合体粒子からなるものである。

【0043】本発明のマグネタイト粒子においては、内部に含有しているマグネシウム成分、ケイ素成分、マンガ成分、リン成分の量を制御することにより、キャリアの電気抵抗、飽和磁化を下げることなく、残留磁化及び流動性の諸特性をバランスよく向上させることができる。

【0044】マグネシウム成分、ケイ素成分、マンガ成分、リン成分の少なくとも1種を含有していることが好ましく、各元素換算でFeに対し、総量が0.03～5.0質量%であるマグネタイト粒子を有するキャリアであることがより好ましい。

【0045】マグネタイト粒子中のマグネシウム成分、ケイ素成分、マンガ成分、リン成分が、各元素換算でFeに対し、総量が0.03質量%より小さい場合には、キャリアの残留磁化が大きくなり磁気凝集による流動性不良を生じやすくなる。また5質量%より大きい場合には、電気抵抗、残留磁化、流動性の改善効果は十分に得られるものの、耐環境性、特に吸湿性が高いものとなる上、製造時のろ過性が劣るようになり、工業的に好ましくない。

【0046】また、マグネタイト粒子は、マグネシウム成分、ケイ素成分、マンガ成分、リン成分を粒子の内部及び表面に含有していることが好ましい。

【0047】本発明に係るマグネタイト粒子は、マグネタイト粒子の内部と表面の双方に上記元素が存在することが好ましい。マグネタイト粒子の内部に上記元素が存在しても、表面に露出していない場合には、電気抵抗が低く、また流動性が劣るようになりやすい。またマグネタイト粒子表面にのみ露出している場合には、残留磁化が劣るものとなりやすい。

【0048】このように、本発明に係るマグネタイト粒子は、マグネタイト粒子の内部と表面の双方に上記元素が所定量存在することが好ましい。

【0049】さらには、マグネシウム成分、ケイ素成

分、マンガン成分、リン成分の中から少なくとも2種を含有することにより、マグネシウム成分、ケイ素成分、マンガン成分、リン成分の中から1種のみを含有した場合よりも、電気抵抗、飽和磁束密度を下げることなく相乗的に残留磁化及び流動性の諸特性をバランスよく向上させることができる点で好ましい。特に、マグネシウム成分、ケイ素成分、マンガン成分、リン成分のうち、少なくとも2種含有する場合において、少なくともマグネシウム成分を含有することが諸特性をバランスよく向上させる点で好ましい。

【0050】マグネシウム元素と（ケイ素元素、マンガン元素及びリン元素の総量）の比率は、各元素換算で1：9～9：1であることが好ましい。

【0051】マグネシウム元素と（ケイ素元素、マンガン元素及びリン元素の総量）の比率が、上記範囲外である場合であっても、確かに諸特性を向上させることは可能であるが、相乗的に諸特性をバランス良く向上させる上で上記比率の範囲内であることが好ましい。

【0052】本発明においてさらに好ましくは、マグネタイト結晶が形成される前にマグネシウム成分、ケイ素成分、マンガン成分、リン成分を含有させておくことである。マグネシウム成分、ケイ素成分、マンガン成分、リン成分未添加のマグネタイト粒子が、残留磁化7.5 Am²/kgを超えるものであったのに比べ、このようにして得られるマグネタイト粒子は、残留磁化が10～50%程度も低いものとして得られる。その理由については未だ明らかではないが、本発明者らは、マグネシウム成分、ケイ素成分、マンガン成分、リン成分がマグネタイト粒子生成時に、成長中の粒子同士の凝集を押さえ、且つマグネタイト粒子の結晶成長において何らかの作用を及ぼしているものではないかと考えている。

【0053】さらには、本発明のマグネタイト粒子は、亜鉛、銅、ニッケル、コバルト、アルミニウム、スズ、チタン、ジルコニウムの中から選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を、総量がFeに対して、0.01～3.0質量%含有し、かつ金属成分及びマグネシウム成分、ケイ素成分、マンガン成分、リン成分の表面露出量が各元素換算に換算して総量が0.01～1.5質量%（好ましくは0.01～0.5質量%）となるように含有させることが好ましく、更にはこれらの金属元素を磁性微粒子の内殻部より外殻部に多く含有させることが好ましい。該磁性微粒子の外殻部と内殻部とで、亜鉛、銅、ニッケル、コバルト、アルミニウム、スズ、チタン、ジルコニウム各成分の濃度を外殻部及び表面の方を高くすることにより、さらに、電気抵抗、飽和磁化を下げることなく相乗的に残留磁化及び流動性の諸特性をバランスよく向上させることができる。特に、これら金属元素を添加することにより、マグネタイトの流動性が著しく向上し、複合体粒子中へのマグネタイトの均一分散が容易となり、各キャリア粒子間の電気抵抗、飽和磁

化、残留磁化等のバラツキが無くなり、静電荷像担持体へのキャリア付着の防止、また、トナーの帯電分布がシャープとなり、長期にわたって、高画像濃度、高精細な画像を得ることができる。なお、これら金属成分の添加は、本発明において必須ではない。

【0054】マグネタイト粒子の内殻部に上記金属成分及びマグネシウム成分、ケイ素成分、マンガン成分、リン成分が存在しても、外殻部及び表面に露出していない場合、すなわち、表面露出成分が0.01質量%未満では、電気抵抗、残留磁化及び流動性に対する改善効果が小さい傾向にある。また表面露出成分の存在量が1.5質量%を超えると、良好な特性は得られるものの、マグネタイト表面に表面露出成分が担持しきれなくなり、各化合物の偏在あるいは遊離等が生じやすくなり好ましくない。

【0055】また、ここでいう表面露出成分元素の存在量は、下記の分析方法によって得られた値である。すなわち、試料0.900gを秤量し、1mol/リットル-NaOH溶液25mlを加える。液を攪拌しながら45℃に加温し、粒子表面の金属成分を溶解する。未溶解物を濾過した後、溶出液を純水で125mlに定量し、溶出液に含まれる各元素をプラズマ発光分析(ICP)で定量する。下式により存在量を求める。

【0056】表面露出マグネシウム成分、ケイ素成分、マンガン成分、リン成分、金属成分の各元素の量＝

$$\{[\text{溶出液に含まれる各元素 (g/l)}] \times 125 \div 1000\} / 0.900 (\text{g}) \times 100$$

なお、マグネタイト粒子全体のマグネシウム成分、ケイ素成分、マンガン成分、リン成分及び金属成分の総元素量は試料を塩-フッ酸溶液に溶解し、プラズマ発光分析(ICP)で定量する。

【0057】上記金属成分の濃度を外殻部（表面部）の方が高くなるようにする方法としては、例えば連続的に変化させる方法、pHを調節する方法、段階的に添加する方法等、公知の手法があげられるが、何等限定されるものではない。

【0058】次に本発明のマグネタイト粒子の製造方法を説明する。

【0059】まず、主成分が第一鉄塩である溶液中にマグネタイト中に含有させるマグネシウム成分、ケイ素成分、マンガン成分、リン成分を添加する。ここに用いられる第一鉄塩としては硫酸第一鉄が好ましく、また、マグネシウム成分、ケイ素成分、マンガン成分、リン成分としては次のようなものが用いられる。マグネシウム成分としては、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム、硝酸マグネシウム等の水溶性マグネシウム化合物が好ましい。ケイ素成分としては、水ガラス、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等から調整されたケイ素コロイドを含む溶液が好ましい。マンガン成分としては、硫酸マンガン、塩化マンガン、硝酸マンガン等の水溶性マンガン

化合物が好ましい。リン成分としては、ヘキサメタリン酸ナトリウム、第一リン酸アンモニウム等のリン酸塩、正リン酸、亜リン酸等のリン酸が好ましい。

【0060】主成分が第一鉄塩である水溶液と、マグネシウム成分、ケイ素成分、マンガン成分、リン成分及び、鉄に対して1.0～1.1当量のアルカリを混合する。ここに用いられる第一鉄塩としては硫酸第一鉄が好ましい。また、ケイ素成分としては、ケイ酸化合物から調整された含水ケイ酸コロイドを含む溶液が好ましい。例えば、ケイ酸ソーダ等の使用により生成粒子中にケイ酸化合物（含水化合物を含む。）を生じせしめることができる。マグネシウム、マンガン成分も同様に、例えば硫酸塩等の使用により、生成粒子中にマグネシウム化合物（含水化合物を含む）を生じせしめることができる。またリン成分も同様に、例えばヘキサメタリン酸ナトリウム等の使用により、生成粒子中にリン化合物（含水化合物を含む）を生じせしめることができる。

【0061】この混合液に酸素含有ガス、望ましくは空気を吹き込み、60～100℃、好ましくは80～90℃で、酸化反応を行い、種晶を生成させる。この酸化反応量の制御は、反応中に未反応の水酸化第一鉄の分析と通気酸素含有ガス量を調節して行う。この酸化反応においては、pHを7～10、好ましくはpH7～9に維持することが肝要である。

【0062】この酸化反応の途中で、種晶生成量が全酸化量の1～30%、好ましくは5～25%となったときに、当初のアルカリに対して0.9～1.2当量、好ましくは1.05～1.15当量となる不足の鉄を追加する。ここで用いられる鉄としては、硫酸第一鉄如きの第一鉄塩溶液が望ましい。

【0063】さらに、上記同様の条件でpH6～10、好ましくは6～9に維持しながら酸化反応を継続し、粒子を生成させ、さらに常法により洗浄、ろ過、乾燥、粉碎し、マグネタイト粒子を得る。

【0064】本発明では、上述の様に酸化反応中のpHを6～10に調整することが好ましい。その理由は、酸化反応時のpHを中性域より高くすると、マグネシウム成分、ケイ素成分、マンガン成分やリン成分がマグネタイト粒子中心に取り込まれやすくなり、逆に低くした時は内部に取り込まれにくく表面に析出されるからである。この範囲でpHを調整することにより、マグネシウム成分、ケイ素成分、マンガン成分、リン成分の存在状態をコントロールすることができる。

【0065】本発明者等が酸化反応途中の粒子形状について観察した結果では、最初の反応で生成する種晶は不定形ではあるが粒度分布の狭い粒子の生成が認められる。その後、後半の中性域、弱アルカリ域（pH6～10）での反応で徐々に擬球状に変化していく。

【0066】また亜鉛、銅、ニッケル、コバルト、アルミニウム、スズ、チタン、ジルコニウムの中から選ばれ

る少なくとも1種以上の金属元素をマグネタイト中に添加する場合には、上記同様の条件でpH6～10、好ましくは6～9に維持しながら酸化反応を継続し、粒子を生成する際、すなわち不足の鉄を追加してから反応が完結するまでの間に、亜鉛、銅、ニッケル、コバルト、アルミニウム、スズ、チタン、ジルコニウムの中から選ばれた少なくとも1種以上の金属元素を含有する水溶液を反応系に添加する。この際、添加される金属元素は、水溶液であっても、水酸化物の状態であってもかまわない。また、2種以上の成分を添加する場合、2種別々に添加しても、2種混合したものを添加してもかまわない。

【0067】マグネタイト粒子の形態は、立方体状、多面体状、球状、針状、板状等のいずれの形態の粒子をも使用することができるが、複合体粒子中にマグネタイト粒子を均一に分散する上で、球状のものが好ましく用いられる。平均粒子径は、複合体粒子の平均粒子径よりも小さい粒子であればよく、個数平均粒径で0.02～5.0μm、特に0.02～2.0μmが好ましい。

【0068】本発明の磁性微粒子は、親油化処理剤で処理されていることが好ましい。

【0069】親油化処理剤としては、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、有機酸基、エステル基、ケトン基、ハロゲン化アルキル基及びアルデヒド基から選ばれた1種又は2種以上の官能基を有する有機化合物やそれらの混合物が使用でき、いずれも本発明の目的を達成することができる。これらのうち、官能基を含むカップリング剤が好ましく、より好ましくはシラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤又はアルミニウム系カップリング剤であり、特にシラン系カップリング剤が好ましい。更に、好ましい官能基としては、エポキシ基、アミノ基及びメルカプト基が、キャリア中に磁性微粒子が均一に分散しやすいので好ましく、更には、エポキシ基が、温度の影響を受けにくく、キャリアの帯電付与能が安定する点で好ましい。

【0070】エポキシ基を有する有機化合物としては、エピクロロヒドリン、グリシドール、スチレンー（メタ）アクリル酸グリシジル共重合体等が挙げられる。

【0071】エポキシ基を有するシラン系カップリング剤としては、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)トリメトキシシラン等が挙げられる。

【0072】アミノ基を有する有機化合物としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、スチレンー（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体等が挙げられる。

【0073】アミノ基を有するシラン系カップリング剤としては、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β -(アミノエチル)- γ -アミノプロピルトリメト

キシシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

【0074】アミノ基を有するチタン系カップリング剤としては、イソプロピルトリ(N-アミノエチル)チタネートが挙げられる。

【0075】メルカプト基を有する有機化合物としては、メルカプトエタノール、メルカプトプロピオン酸が挙げられる。

【0076】メルカプト基を有するシラン系カップリング剤としては、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシランが挙げられる。

【0077】有機酸基を有する有機化合物としては、オレイン酸、ステアリン酸、スチレン-アクリル酸が挙げられる。

【0078】エステル基を有する有機化合物としては、ステアリン酸エチル、スチレン-メタクリル酸メチルが挙げられる。

【0079】ケトン基を有する有機化合物としては、シクロヘキサノン、アセトフェノン、メチルエチルケトン樹脂が挙げられる。

【0080】ハロゲン化アルキル基を有する有機化合物としては、クロロヘキサデカン、クロロデカンが挙げられる。

【0081】アルデヒド基を有する有機化合物としては、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒドが挙げられる。

【0082】本発明における親油化処理剤の量は、磁性微粒子に対し0.1~5.0質量%が好ましい。

【0083】0.1質量%未満の場合には、樹脂の被覆を複合体粒子表面に密着させることが困難となり、また、親油化処理が不十分のために磁性微粒子の含有量の高い複合体粒子が得ることができない。

【0084】5.0質量%を超える場合には、樹脂の被覆を複合体粒子表面に密着させることはできるが、生成した複合体粒子同士の凝集が生じ、複合体粒子の粒子サイズの制御が困難になる。

【0085】本発明における複合体粒子を構成するバインダー樹脂としては、熱硬化性樹脂が好ましい。

【0086】熱硬化性樹脂としては、フェノール系樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アルキド樹脂、キシレン樹脂、アセトグアナミン樹脂、フラン樹脂、シリコン系樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂が挙げられる。これらの樹脂は単独でも2種以上を混合しても構わないが、少なくともフェノール樹脂を含有していることが好ましい。

【0087】本発明における複合体粒子を構成するバインダー樹脂と磁性微粒子との割合は、質量基準において、バインダー樹脂：磁性微粒子=1：99~1：50

であることが好ましい。

【0088】本発明に係るキャリアは必要により、カップリング剤或いは樹脂によって被覆されてもよい。

【0089】被覆する樹脂は、公知の樹脂であればいずれも用いることができ、例えば、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂、フッ素樹脂、スチレン系樹脂、アクリル系樹脂、フェノール樹脂が挙げられる。モノマーから重合して得られる重合体でもかまわない。耐久性や耐汚染性を考慮すればシリコン樹脂が好ましい。被覆樹脂の処理量は、キャリアコア100質量部に対し、好ましくは、0.01~3.0質量部、さらに好ましくは、0.1~2.0質量部であることが、上記特性を得るのに好ましい。

【0090】特に、複合体粒子のバインダー樹脂としてフェノール樹脂、磁性微粒子の親油化処理剤としてエポキシ含有シランカップリング剤、複合体粒子(キャリアコア)の被覆樹脂としてシリコン樹脂を用い、そして、シリコン樹脂中にアミノ基を含有するシランカップリング剤を含有させるか、或いは複合体粒子を樹脂被覆する前の前処理剤としてアミノ基を含有するシランカップリング剤を用いることが好ましい。このような構成とすることにより、フェノール樹脂中に適度に吸着している水分によって、アミノ基を含有するシランカップリング剤が加水分解し、フェノール樹脂の水酸基と水素結合しつつ、自己縮合し、あるいはシリコン樹脂中の残存シラノール基と縮合し強固な被覆を形成すると同時に、アミノ基と磁性微粒子の親油化処理剤のエポキシ基とが反応し、シリコン樹脂の密着性が向上し、被覆樹脂の欠落などが抑制されるようになる。

【0091】本発明のキャリアは、真比重が2.5乃至4.5(好ましくは3.0乃至4.3)であることが好ましく、真比重がこの範囲にあると、磁性樹脂キャリアとトナーとの攪拌混合においてトナーへの負荷が少なく、キャリア表面におけるトナーによる汚染が抑制され、静電荷像担持体への非画像部へのキャリア付着が抑制されるので好ましい。

【0092】本発明のキャリアは、 $1000 \times (10^3 / 4\pi) \cdot A/m$ (1000エルステッド)の磁界下で測定した磁化の強さ(σ_{1000})が15乃至80 Am²/kg (emu/g) (好ましくは、20乃至70 Am²/kg)であり、残留磁化(σ_r)が7.5 Am²/kg (emu/g)以下(好ましくは、2.9~6.9 Am²/kg、更には、4.5 Am²/kg以下)であり、キャリアの磁気特性がこの範囲にあると、現像剤担持体(現像スリーブ)に内包されている磁界発生手段(例えば、固定磁石)の磁界下において、キャリアの静電荷像担持体へのキャリア付着が防止され、二成分系現像剤の磁気ブラシ中でのトナーへの圧縮力が緩和され、外添剤及びトナー粒子によるキャリア汚染が抑制されるので好ましい。

【0093】キャリアの残留磁化が $7.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ より大きいと二成分系現像剤は、磁気凝集による流動性不良を生じる。

【0094】すなわち、磁性微粒子分散型樹脂キャリアに用いられる粒状を呈するマグネタイト粒子に、前述のごとくマグネシウム成分、ケイ素成分、マンガン成分、リン成分、金属成分を含有することにより、キャリアとして保有すべき磁気特性、例えば飽和磁化を損なわない範囲で、残留磁化を $7.5 \text{ Am}^2/\text{kg}$ 以下に低下させたものであり、これらの特性を調整する目的は以下のごとくである。

【0095】残留磁化を低下させる目的は、二成分系現像剤の流動性の改善にある。マグネタイト粒子粉末を有するキャリアを用いた二成分系現像剤は、従来から現像剤中で磁気凝集による流動性不良の問題がある。これらの問題は残留磁化、言い換えれば磁気凝集力を弱めることにより改善できるものと考えた。更には、電子写真において静電的転写が終わった後の、ドラムからの不必要なトナーの遊離性の改善にも繋がるものと考えている。

【0096】また本発明のキャリアの体積平均粒径は、特に高画質化、高品位化のためには平均粒径が $10 \sim 50 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく、さらには体積平均粒径 $14 \sim 45 \mu\text{m}$ が、写真原稿等の画像比率の高いトナー消費量の多いオリジナル連続プリントした際も、補給トナーの混合搬送性に優れる点で、より一層好ましい。

【0097】また、本発明のキャリアの残留磁化(σ_r)と体積平均粒径(d)は、 $1.0 \leq d/\sigma_r < 30.0$ (単位: $\mu\text{m} \cdot \text{kg}/\text{Am}^2$)、好ましくは $1.5 \leq d/\sigma_r < 20.0$ 、更に好ましくは $5.1 \leq d/\sigma_r \leq 12.3$ である。 d/σ_r が30以上であると、二成分系現像剤の流動性が高すぎ、長期放置した際にトナーとキャリアが分離しやすくなり、カブリや飛散が生じやすくなる。また d/σ_r が1.0未満であると、二成分系現像剤の流動性が悪化し、キャリアのトナーへの帯電付与能が悪くなる。

【0098】本発明のキャリアは、適宜所定のシステムに都合のよいように、比抵抗値と磁気特性とを調整するために、複合体粒子中に、本発明の磁性微粒子に加えて非磁性無機化合物粒子を配合してもよい。磁性微粒子と非磁性無機化合物粒子は、合計量でバインダー樹脂に対して500～990質量%、より好ましくは、700～990質量%含有されていることが、キャリアの真比重の調整と、キャリアの比抵抗値の調整と、キャリアコアの機械的強度との関係で好ましい。

【0099】また、磁性微粒子と非磁性無機化合物粒子との合計量に対して、磁性微粒子が50質量%以上含有していることが好ましい。

【0100】さらに、非磁性無機微粒子は、マグネタイトよりも比抵抗値が大きいことが好ましい。非磁性無機化合物微粒子の個数平均粒径は、マグネタイトの個数平

均粒径よりも大きい方が、キャリアの比抵抗値を高め、キャリアの真比重を小さくする上で好ましい。

【0101】キャリアは、適宜所定のシステムに都合のよいようにその形状が選択される。

【0102】しかしながら、キャリアの球形度SF-1は、100乃至130 (より好ましくは100～120) が好ましい。キャリアは、球形度が130を超えると、現像剤としての流動性が劣るようになり、トナーへの摩擦帯電付与能力の低下や現像極において磁気ブラシの形状が不均一になるために高画質な画像が得られにくくなる。

【0103】キャリアの球形度の測定は、日立製作所(株)社製フィールドエミッション走査電子顕微鏡S-800によりキャリアをランダムに300個以上抽出し、ニレコ社製の画像処理解析装置Luzex3を用いて、次式によって導かれる球形度を求めることで行う。

【0104】球形度SF-1 = $\{ (\text{MXLNG})^2 / (\text{AREA}) \} \times (\pi/4) \times 100$

〔式中、MXLNGはキャリアの最大径を示し、AREAはキャリアの投影面積を示す。〕

ここで、SF-1は100に近いほど球形に近いことを意味している。

【0105】次に、本発明に係る磁性微粒子分散型樹脂キャリアの製造方法について述べる。

【0106】複合体粒子は、磁性微粒子(必要に応じて非磁性無機化合物微粒子)をバインダー樹脂を構成するモノマーに分散させ、開始剤或いは触媒を添加し、例えば水系媒体中に分散して重合する、所謂、重合法や、磁性微粒子を含有したバインダー樹脂を粉砕する、所謂、混練粉砕法等によって製造することが出来る。キャリアの粒径を容易に制御し、シャープな粒度分布にするために重合法が好ましい。

【0107】バインダー樹脂としてフェノール樹脂を用いた複合体粒子の製造は、例えば、水性媒体中にフェノール類とアルデヒド類と親油化処理を行った磁性微粒子を分散させ、塩基性触媒を添加して反応させる方法が挙げられる。フェノール類とともにロジンの如き天然樹脂や、桐油、亜麻仁油の如き乾性油を混合して反応させる、所謂、変性フェノール樹脂を形成させる方法も挙げられる。

【0108】バインダー樹脂が、特にフェノール樹脂である場合には、適度な吸着水を保持しており、カップリング剤の加水分解が促進され、強固な被覆を形成することが出来るために好ましい。

【0109】バインダー樹脂としてエポキシ樹脂を用いた複合体粒子の製造は、例えば、水性媒体中にビスフェノール類とエピハロヒドリンと親油化処理を行った磁性微粒子を分散させ、アルカリ水性媒体中で反応させる方法が挙げられる。

【0110】バインダー樹脂として、メラミン樹脂を用

いた複合体粒子の製造は、例えば、水性媒体中にメラミン類とアルデヒド類と、親油化処理を行った磁性微粒子を分散させ、弱酸性触媒の存在下で反応させる方法が挙げられる。

【0111】その他の熱硬化性樹脂を用いた複合体粒子の製造方法としては、例えば、親油化処理を行った磁性微粒子を種々の樹脂と混練した後、粉碎し、さらには球形化処理を行う方法等が挙げられる。

【0112】親油化処理を行った磁性微粒子とバインダー樹脂とからなる複合体粒子は、樹脂をより硬化させるために必要により熱処理を施すことも行なわれる。特に減圧下あるいは不活性雰囲気下で行うことが磁性微粒子の酸化防止のために好ましい。

【0113】複合体粒子のカップリング剤によって被覆処理する場合には、常法によりカップリング剤を水や溶剤に溶解したものに、複合体粒子を浸漬した後、戸過及び乾燥する方法や、複合体粒子を攪拌しながらカップリング剤の水溶液や溶媒液をスプレーし、乾燥する方法が用いられる。特に複合体粒子の合一化を防止し、均一な被覆層を形成するために、攪拌しながら処理する方法が好ましい。

【0114】複合体粒子の表面を樹脂で被覆する場合には、樹脂の被覆は、周知の方法によって行えばよく、例えば、ヘンシェルミキサーや、ハイスピードミキサーの如き攪拌機を用いて複合体粒子と樹脂とを混合する方法、樹脂を含む溶剤中へ複合体粒子を含ます方法、スプレードライヤーを用いて複合体粒子に樹脂を吹き付ける方法のいずれであってよい。

【0115】次に本発明の二成分系現像剤に用いられるトナーについて説明する。

【0116】本発明に係るトナーは重量平均粒径が3.0~9.0 μm であり、4.5~8.5 μm であることが好ましい。

【0117】トナーの重量平均粒径(D4)が9.0 μm を超えると、静電荷像を現像するトナー粒子が大きくなるために、静電荷像に忠実な現像が行われにくく、また、静電的な転写を行うとトナーが飛び散りやすくなる。また、トナーの重量平均粒径を3.0 μm 未満とした場合には、粉体としてのハンドリング性が低下する。

【0118】トナーの粒径の測定には、例えばコールタウカウンターを使用する方法を挙げることができる。

【0119】トナーに使用される結着樹脂としては、下記に例示される如き樹脂の使用が可能である。

【0120】例えば、ポリスチレン、ポリp-クロルスチレン、ポリビニルトルエンの如きスチレン及びその置換体の単重合体；スチレン-p-クロルスチレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン- α -クロルメタクリル酸メチル共重合

体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルエチルエーテル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体の如きスチレン系共重合体；ポリ塩化ビニル；フェノール樹脂；天然変性フェノール樹脂；天然樹脂変性マレイン酸樹脂；アクリル樹脂；メタクリル樹脂；ポリ酢酸ビニル；シリコン樹脂；ポリエステル樹脂；ポリウレタン；ポリアミド樹脂；フラン樹脂；エポキシ樹脂；キシレン樹脂；ポリビニルブチラール；テルペン樹脂；クマロンインデン樹脂；石油系樹脂が使用できる。好ましい結着樹脂としては、スチレン系共重合体もしくはポリエステル樹脂が挙げられる。

【0121】また、架橋されたスチレン系樹脂も好ましい結着樹脂である。

【0122】スチレン系重合体またはスチレン系共重合体は架橋されていても良く、さらに架橋されている樹脂と架橋されていない樹脂との混合樹脂でも良い。

【0123】結着樹脂の架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物を用いてもよい。例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンのような芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレートのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルアニリン、ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンの如きジビニル化合物；および3個以上のビニル基を有する化合物が挙げられる。これらは単独もしくは混合物として用いられる。

【0124】架橋剤の添加量としては、上述した結着樹脂の製造に用いられる重合性単量体100質量部に対して0.001~10質量部が好ましい。

【0125】トナーは荷電制御剤を含有しても良い。

【0126】トナーを負荷電性に制御するものとしては下記物質が挙げられる。

【0127】例えば、有機金属化合物、キレート化合物が有効であり、さらにモノアゾ金属化合物、アセチルアセトン金属化合物、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族ダイカルボン酸系の金属化合物が好ましく用いられる。さらに、芳香族ハイドロキシカルボン酸、芳香族モノ及びポリカルボン酸及びそれらの金属塩、それらの無水物、それらのエステル類、ビスフェノールの如きそれらのフェノール誘導体類；尿素誘導体；含金属サリチル酸系化合物；含金属ナフトエ酸化合物；ホウ素化合物；4級アンモニウム塩；カリックスアレーン；ケイ素化合物；スチレン-アクリル酸共重合体；スチレン-メタクリル酸共重合体；スチレン-アクリル-スルホン酸共重合体；及びノンメタルカルボン酸系化合物が挙げられる。

【0128】トナーを正荷電性に制御するものとしては下記物質が上げられる。

【0129】例えば、アミノ化合物、第4級アンモニウム化合物および有機染料特に塩基性染料とその塩が知られており、ベンジルジメチルヘキサデシルアンモニウムクロライド、デシルトリメチルアンモニウムクロライド、ニグロシン塩基、ニグロシンヒドロクロライド、サフラニン及びクリスタルバイオレット等が挙げられる。なおこれら染料は、着色剤としても用いることができる。

【0130】これら荷電制御剤は、単独あるいは2種類以上組み合わせ用いることができ、荷電制御剤の添加量は、トナーの結着樹脂100質量部に対して、0.01~20質量部、好ましくは0.1~10質量部、より好ましくは0.2~4質量部使用するのが良い。

【0131】トナーは、磁性体を含有しても良い。磁性体としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライトの如き酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属、或いはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属との合金及びその混合物が挙げられる。これら磁性体は、着色剤としてもよい。

【0132】本発明に用いられるトナーの着色剤は、黒色着色剤としてカーボンブラック、磁性体、以下に示すイエロー／マゼンタ／シアン着色剤を用い黒色に調色されたものが利用される。

【0133】イエロー着色剤としては、縮合アゾ化合物、イソインドリノン化合物、アンスラキノ化合物、アゾ金属錯体、メチン化合物、アリルアミド化合物に代表される化合物が用いられる。具体的には、C. I. ビグメントイエロー12、13、14、15、17、62、74、83、93、94、95、109、110、111、128、129、147、168又は180が好適に用いられる。さらにC. I. ソルベントイエロー93、162、163の如き染料を併用しても良い。

【0134】マゼンタ着色剤としては、縮合アゾ化合物、ジケトピロロピロール化合物、アンスラキノ、キナクリドン化合物、塩基染料レーキ化合物、ナフトール化合物、ベンズイミダゾロン化合物、チオインジゴ化合物、ベリレン化合物が用いられる。具体的には、C. I. ビグメントレッド2、3、5、6、7、23、48:2、48:3、48:4、57:1、81:1、144、146、166、169、177、184、185、202、206、220、221又は254が好適に用いられる。

【0135】シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アンスラキノ化合物、塩基染料レーキ化合物等が利用できる。具体的には、C. I.

ビグメントブルー1、7、15、15:1、15:2、15:3、15:4、60、62、66が特に好適に利用できる。

【0136】これらの着色剤は、単独又は混合し更には固溶体の状態で用いることができる。本発明の着色剤は、色相角、彩度、明度、耐候性、OHP透明性、トナー中への分散性の点から選択される。該着色剤の添加量は、結着樹脂100質量部に対し1~20質量部添加して用いられる。

【0137】また、本発明に係るトナー粒子はワックスを含有しており、結着樹脂100質量部に対して1~40質量部含有され、好ましくは2~30質量部含有される。

【0138】結着樹脂、着色剤およびワックスを有する混合物を熔融混練後、冷却し粉碎、分級してトナー粒子を得る粉碎法によってトナーを製造する場合においては、ワックスの添加量は、結着樹脂100質量部に対し1~10質量部、より好ましくは2~7質量部使用するのが好ましい。

【0139】重合性単量体と着色剤及びワックスを有する混合物を重合せしめることにより、直接的にトナー粒子を得る重合法によってトナーを製造する場合、ワックスの添加量は、重合性単量体又は、重合性単量体の重合によって合成された樹脂100質量部に対し2~40質量部、より好ましくは5~30質量部、さらに好ましくは10~20質量部使用するのが好ましい。

【0140】通常、ワックスは、結着樹脂より極性が低いいため、水系媒体中での重合方法を行う重合法ではトナー粒子内部に多量のワックスを内包化させ易いため、粉碎法と比較し、多量のワックスを用いることが可能となる。よって重合法でトナーを製造した場合には、より良好なオフセット防止効果が得られる。

【0141】ワックスの配合量が下限より少ないとオフセット防止効果が低下しやすく、上限を超える場合、耐ブロッキング効果が低下し耐オフセット効果にも悪影響を与えやすく、ドラム融着やスリーブ融着を起こしやすく、特に重合法によってトナーを製造した場合には粒度分布の広いトナーが生成する傾向にある。

【0142】次に本発明に用いられるトナーを製造するための方法について説明する。本発明に用いられるトナーは、公知の粉碎法及び重合法を用いて製造することが可能である。

【0143】粉碎トナーの製造方法においては、結着樹脂、ワックス、着色剤としての顔料、染料又は磁性体、必要に応じて荷電制御剤、その他の添加剤を、ヘンシェルミキサー、ボールミルの如き混合機により充分混合し；得られた混合物を加熱ロール、ニーダー、エクストルーダーの如き熱混練機を用いて熔融混練し、樹脂成分を互いに相溶せしめた中に金属化合物、顔料、染料、磁性体を分散又は溶解せしめ；得られた混練物を冷却固化

後粉碎及び分級を行ってトナーを得ることができる。

【0144】さらに必要に応じてトナーと所望の添加剤をヘンシェルミキサーの如き混合機により充分混合し、本発明に用いられるトナーを得ることができる。

【0145】重合トナーの製造方法は、特公昭56-13945号公報等に記載のディスク又は多流体ノズルを用い溶融混合物を空气中に霧化し球状トナーを得る方法や、特公昭36-10231号公報、特開昭59-53856号公報、特開昭59-61842号公報に述べられている懸濁重合法を用いて直接トナーを生成する方法や、単量体には可溶で得られる重合体が不溶な水系有機溶剤を用い直接トナーを生成する分散重合法又は水溶性極性重合開始剤存在下で直接重合しトナーを生成するソープフリー重合法に代表される乳化重合法や、予め一次極性乳化重合粒子を作った後、反対電荷を有する極性粒子を加え会合させるヘテロ凝集法等を用いトナーを製造することが可能である。

【0146】この中でも、重合性モノマー、着色剤及びワックスを少なくとも含むモノマー組成物を直接重合してトナー粒子を生成する懸濁重合方法が好ましい。

【0147】また、一旦得られた重合粒子に更に単量体を吸着せしめた後、重合開始剤を用い重合せしめる所謂シード重合方法も本発明に好適に利用することができる。

【0148】次に、トナー粒子に外添される外添剤について説明する。本発明に使用されるトナーにはシリカ、アルミナ、酸化チタンの如き無機微粒子；ポリテトラフロロエチレン、ポリビニリデンフロライド、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、シリコンの如き有機微粒子の微粉末が外添されていることが好適である。トナーに対して上述した微粉末を外添することによって、トナーとキャリア、あるいはトナー粒子相互の間に微粉末が存在することになり、現像剤の流動性、転写性が向上され、さらに現像剤の寿命も向上する。

【0149】上述した微粉末の平均粒径は3～100nmであることが好ましい。平均粒径が100nmを超えると流動性向上の効果が少なくなり、現像時、転写時の不良等により画質を低下させてしまう場合がある。また3nmより小さいと、耐久時の流動性維持が困難となる。これら微粉末の平均粒径の測定は後述する。

【0150】これらの微粉末の表面積としては、BET法による窒素吸着によった比表面積が30m²/g以上、特に50～400m²/gの範囲のものが良好である。微粉末の添加量は、トナー粒子100質量部に対して0.1～20質量部で使用する事が好適である。

【0151】トナーが負帯電性トナーである場合には、少なくとも1種類は疎水化処理されたシリカを用いることが、帯電性の点から好ましい。つまり、シリカの方がアルミナや酸化チタン等の流動化剤より負帯電性が高いため、トナー母体との密着性が高く、遊離した外添剤が

すくなくなる。そのため、静電荷像担持体上のフィルミングや、帯電部材の汚染を抑制することができる。

【0152】また、該シリカは高温下での帯電性を維持するために、疎水化処理されることが好ましい。その疎水化処理の例を下記に示す。

【0153】疎水化処理剤の一つとしてシランカップリング剤が挙げられ、その量は、シリカ100質量部に対して、1～40質量部、好ましくは2～35質量部を用いるのが良い。処理量が1～40質量部であると耐湿性が向上し凝集体が発生しにくい。

【0154】また、別の疎水化処理剤の一つとしてシリコンオイルが挙げられる。

【0155】各種トナー特性付与を目的として、他の添加剤を加えることができる。添加剤は、トナー粒子に添加した時の耐久性の点から、トナー粒子の体積平均径の1/5以下の粒径であることが好ましい。この添加剤の粒径とは、電子顕微鏡におけるトナー粒子の表面観察により求めたその平均粒径を意味する。これら特性付与を目的とした添加剤としては、例えば、以下のようなものが用いられる。

【0156】研磨剤としては、例えば、チタン酸ストロンチウム、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム及び酸化クロムの如き金属酸化物；窒化ケイ素の如き窒化物；炭化ケイ素の炭化物；及び硫酸カルシウム、硫酸バリウム及び炭酸カルシウムの如き金属塩が挙げられる。

【0157】滑剤としては、例えばフッ化ビニリデン及びポリテトラフルオロエチレンの如きフッ素系樹脂粉末；及びステアリン酸亜鉛及びステアリン酸カルシウムの如き脂肪酸金属塩が挙げられる。

【0158】荷電制御性粒子としては、例えば酸化錫、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素及び酸化アルミニウムの如き金属酸化物；及びカーボンブラックが挙げられる。

【0159】これら添加剤は、トナー粒子100質量部に対し、好ましくは0.1～10質量部、より好ましくは0.1～5質量部が用いられる。これら添加剤は、単独で用いても、また、複数併用しても良い。

【0160】本発明において、トナーとキャリアとを混合して二成分系現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のトナー濃度として、2～15質量%、好ましくは4～13質量%にすると良好な結果が得られる。トナー濃度が2質量%未満の場合には、画像濃度が低くなりやすく、15質量%を超える場合には、カブリや機内飛散を生じやすく、現像剤の耐用寿命も低下しやすい。

【0161】また、補給用現像剤を補給しながら現像を行う現像方法において、トナーとキャリアとを混合して補給用現像剤を調製する場合、その混合比率は現像剤中のキャリア1質量部に対してトナー2～50質量部の割合にすると良好な結果が得られる。トナーが2質量部未

満の場合には、キャリアが多すぎるために、現像剤の帯電量が増加しやすく、画像濃度の変化が生じるようになる。また50質量部を超えると、トナー量が極端に多くなり、キャリアの劣化が生じると共に、現像剤の帯電量が低下しやすくなる。

【0162】トナーの重量平均粒径 a とキャリアの個数平均粒径 b との比 a/b は、0.1~0.3であることが好ましい。0.1%未満であるとトナーを良好に帯電付与することができづらくなり、カブリや高温環境下でのトナー飛散が起こりやすくなる。また0.3%を超えると、特に低温下でのトナーの帯電量が高くなりすぎ、画像濃度の低下やカブリを引き起こしやすくなる。

【0163】本発明の二成分系現像剤は、いかなる現像方法（フルカラー、モノクロ問わず）でも用いることができ、例えば、高速システム用現像剤、オイルレス定着用現像剤、オートリフレッシュ（トリクル）用（補給用含む）現像剤等、公知の現像方法に適用可能である。

【0164】本発明のキャリアは、電気抵抗、飽和磁化を下げることなく相乗的に残留磁化及び流動性の諸特性をバランスよく向上していることから、オートリフレッシュ（トリクル）用現像剤に、好適に用いることができる。すなわち、真比重及び残留磁化が小さく、流動性が高いことから、 T/C 比（二成分系現像剤中のトナーの割合）が高い補給用現像剤において、キャリアが補給用現像剤中に経時的に均一に分散していることが可能となる。その結果、 T/C 比が常に安定した補給用現像剤を現像槽に補給することができ、長期的に安定した高画質なトナー画像を形成しうる。

【0165】本発明のキャリアを使用する現像方法としては、例えば図1に示すような現像手段を用い現像を行うことができる。

【0166】本発明の上記補給用現像剤を用いる現像装置を備えた画像形成装置について説明する。図1は、ロータリー回転方式の現像装置を搭載した電子写真方式のフルカラー画像形成装置の概略構成図である。まず、静電潜像担持体1は、帯電装置15によりその表面を負極性に一様に帯電される。次に、露光装置14により、一色目、例えばイエロー画像に対応する像露光がなされ、静電潜像担持体1の表面にはイエロー画像に対応する静電潜像が形成される。

【0167】現像装置13は、回転移動式の構成であり、前記イエロー画像に対応する静電潜像の先端が現像位置に到達する以前に、イエロー現像剤が静電潜像担持体1に対向し、その後磁気ブラシが静電潜像を摺擦して、前記静電潜像担持体上にイエロートナー像を形成する。

【0168】上記の現像に用いられる現像装置には、例えば、現像剤の内部は、現像スリーブ、供給ロール、マグネットロール、規制部材、スクレーパ等が設けられている。図2は、図1の現像器2、3、4および5の概略

構成図である。図2によって現像機内の現像剤が現像されるまでの搬送されていく流れを説明する。

【0169】現像スリーブ6は、固定したマグネットを内包し、静電潜像担持体1の周面との間に所定の現像間隔を保ち、駆動回転される。なお、現像スリーブ6と静電潜像担持体1とは接触している場合もある。規制部材7は剛性かつ磁性を有し、現像スリーブ6に対し現像剤が介在しない状態で所定の荷重をもって圧接されるものや、現像スリーブ6との間に所定の間隔を保って配されるもの等、種々のものがある。一对の10、11は、スクリュウ構造を持ち、互いに逆方向に現像剤を搬送循環させて、トナーとキャリアを十分攪拌混合した上、現像剤として現像スリーブ6に送る作用をするものである。マグネットロール8は、例えば、N極およびS極を交互に等間隔に配置した等磁力の4極の磁石から構成されるもの、或いは、スクレーパに接する部分において反発磁界を形成し、現像剤の剥離を容易にするために、1極欠落させて5極とし、前記現像スリーブ6内で固定した状態で内包させたものであってもよい。

【0170】上記二本の現像剤攪拌搬送部材10、11は、互いに相反する方向に回転する攪拌部材を兼ねる部材であって、攪拌スクリュウの推力によってトナー収容装置9より補給される補給用トナーを搬送すると共に、トナーと磁性キャリアとの混合作用によって、摩擦帯電がなされた均質な二成分の現像剤とされ、現像スリーブ6の周面上にその現像剤を層状に付着する。現像スリーブ6の表面の現像剤は、マグネットロール8の磁極に対向して設けた非磁性材料と磁性材からなる二重構造の規制部材7により、均一な層を形成する。均一に形成された現像剤層は、現像領域において、静電潜像担持体1の周面上の潜像を現像し、トナー像を形成する。

【0171】図1において、用紙または透明シート等の転写材12は、給紙トレイ26または27から、送り出しロール28または29により搬送され、一度レジストレーションロール25で先端を塞ぎ止められた後、所定のタイミングで転写ドラム24へと送り出される。送り出された転写材12は、吸着装置32と対向ロール30により転写ドラム24へ静電的に保持され、転写ドラム24と静電潜像担持体1が対向する転写領域へ搬送される。そこで前記転写材は、静電潜像担持体1上のイエロートナー像と密着し、転写装置31の作用でイエロートナー像が転写材12上に転写され、前記転写ドラム24は、転写材12を保持したまま次の工程に備える。

【0172】イエロートナーの転写を終えた静電潜像担持体1は、その後、必要に応じてクリーニング前処理が施された後、除電コロトロンで除電され、クリーニング装置18により表面に残ったイエロートナーが掻き取られ、さらに除電装置16で表面に残った電荷が除電される。

【0173】次に、二色目、例えば、マゼンタの画像形

成工程のために、前記静電潜像担持体1は、帯電器15によりその表面を負極性に一樣に帯電され、レーザー露光器14により、マゼンタ画像に対応する像露光がなされ、静電潜像担持体1の表面にはマゼンタ画像に対応する静電潜像が形成される。また、現像装置13は、イエロートナー層の形成を終了した後で、マゼンタの現像器が前記静電潜像担持体1に対向するように切り換えられており、前記マゼンタ画像に対応する静電潜像は、マゼンタ用の磁気ブラシで現像される。そして、前記転写ドラム上に保持されていた転写材が、再び転写領域へと搬送され、転写装置31の作用で、今度はイエロートナーの上にマゼンタトナーが多重転写される。

【0174】マゼンタトナーの転写を終えた静電潜像担持体1は、その後、イエロー画像形成工程と同様にし、表面の残留トナーのクリーニングと残留電荷の除電が行われ、一方で、マゼンタトナーの転写を終えた転写材は、転写ドラム24に保持されたまま、次の工程に備える。

【0175】その後、マゼンタ画像形成工程と同様にし、三色目、例えばシヤンの画像形成工程が行われ、最後に四色目、例えばブラックの画像形成工程が行われる。最後のブラックの画像形成工程では、転写材の搬送が前記三色目までの工程と異なる。すなわち、四色目の転写を終えた転写材は、剥離除電器19および搬送ガイド部材20の先端の図示していない剥離フィンガーにより、転写ドラム24から分離され、定着器21で多重トナー像が転写材に転写された後、画像形成装置の外に搬出される。

【0176】また、転写材の分離を終えた転写ドラム24は、その表面を除電装置22、33で除電した後、クリーニング装置23で表面クリーニングが行われ、次の転写材12の供給を待つことになる。

【0177】上記のような複写動作が繰り返されると、図2の現像器内の現像槽17内に収納されている現像剤中のトナーは徐々に消費され、キャリアに対するトナーの比率、すなわちトナー濃度が低下していく。このトナー濃度の変化は、現像槽17に設けられた図示しないトナー濃度センサーによりトナー濃度が現像に必要な適性範囲内に常に入るようにフィードバック制御される。上記制御によりトナー補給部（トナー収容装置9）の補給口から、現像器内の現像槽17に供給される。

【0178】一方、現像槽17内の現像剤中のキャリアは、現像により消費されることなく、現像槽17内のトナーと一緒に搅拌されたり、マグネットロールの磁力、および静電潜像担持体1との接触等の影響により、徐々に表面等が汚染されて、劣化していく。このようにキャリアが劣化していくと、トナーに所定の帯電量を付与し得なくなり、画質の低下を生じることになる。そこで、上記の現像器内の消費されない劣化したキャリアを新しいキャリアと置換する必要がある。図1において

は、新しいキャリアを現像装置内に補給する手段として、現像により消費されたトナーを補給するためのトナーカートリッジ（トナー収容装置9）の中に補給用のトナーと上記所定の量のキャリアを混合した現像剤を入れ、トナー収容装置9の補給口から、各々の現像器2、3、4、5に補給する。過剰になった現像剤は、下記のように現像器側現像剤排出口より排出される。

【0179】そこで、図1に示した回転移動する現像装置13内の回転移動を利用した現像剤の入れ替えについて図3及び4によって説明する。回転移動方式を採用した現像装置13によりフルカラー画像形成装置において、現像器2、3、4、5は、現像装置13の内部で回転移動し、現像時、静電潜像担持体1に対向する位置に回転移動して現像を行い、非現像時は静電潜像担持体1に対向していない位置に回転移動する。

【0180】現像器2が静電潜像担持体1に対向し、現像動作を行っている位置で、現像器2に設けられた現像器側現像剤排出口34から溢出した現像剤は、回転動作により連通管36内を移動し、回転式現像器切替装置の回転中心軸に設けられた現像剤回収口35から排出される。

【0181】本発明のキャリアを使用する現像方法としては、具体的には、現像剤担持体に交流電圧を印加して、現像領域に交番電界を形成しつつ、磁気ブラシが感光ドラム1に接触している状態で現像を行うことが好ましい。現像剤担持体（現像スリーブ）6と感光ドラム1の距離（S-D間距離）は、100～1000 μ mであることがキャリア付着防止及びドット再現性の向上において良好である。100 μ mより狭いと現像剤の供給が不十分になりやすく、画像濃度が低くなり、1000 μ mを超えると磁極S₁からの磁力線が広がり磁気ブラシの密度が低くなり、ドット再現性に劣ったり、磁性コートキャリアを拘束する力が弱まりキャリア付着が生じやすくなる。

【0182】交番電界のピーク間の電圧は300～3000Vが好ましく、周波数は500～10000Hz、好ましくは1000～7000Hzであり、それぞれプロセスにより適宜選択して用いることができる。この場合、交番電界を形成するための交流バイアスの波形としては三角波、矩形波、正弦波、あるいはDuty比を変えた波形が挙げられる。ときにトナー像の形成速度の変化に対応するためには、非連続的交流バイアス電圧を有する現像バイアス電圧（断続的な交番重畳電圧）を現像剤担持体に印加して現像を行うことが好ましい。印加電圧が300Vより低いと十分な画像濃度が得られにくく、また非画像部のカブリトナーを良好に回収することができない場合がある。また、3000Vを超える場合には磁気ブラシを介して、潜像を乱してしまい、画質低下を招く場合がある。

【0183】良好に帯電したトナーを有する二成分系現

像剤を使用することで、カブリ取り電圧 (V_{back}) を低くすることができ、感光体の一次帯電を低めることができるために感光体寿命を長寿命化できる。V_{back}は、現像システムにもよるが200V以下、より好ましくは150V以下が良い。コントラスト電位としては、十分画像濃度が出るように100~400Vが好ましく用いられる。

【0184】また、周波数が500Hzより低いと、プロセススピードにも関係するが、静電潜像担持体に接触したトナーが現像スリーブに戻される際に、十分な振動が与えられずカブリが生じやすくなる。10000Hzを超えると、電界に対してトナーが追従できず画質低下を招きやすい。

【0185】本発明の現像方法で重要なことは、十分な画像濃度を出し、ドット再現性に優れ、かつ磁性キャリア付着のない現像を行うために、現像スリーブ11上の磁気ブラシの感光ドラム1との接触幅(現像当接部)を好ましくは3~8mmにすることである。現像当接部が3mmより狭いと十分な画像濃度とドット再現性を良好に満足することが困難であり、8mmより広いと現像剤のパッキングが起き機械の動作を止めてしまったり、また磁性キャリア付着を十分に抑えることが困難になる。現像当接部の調整方法としては、規制ブレード7と現像スリーブ6との距離を調整したり、現像スリーブ6と感光ドラム1との距離(S-D間距離)を調整することで当接幅を適宜調整する方法がある。

【0186】感光体の構成としては、通常、画像形成装置に用いられる感光体と同じで良く、例えば、アルミニウム、SUS等の導電性基体の上に、順に導電層、下引き層、電荷発生層、電荷輸送層、必要に応じて電荷注入層を設ける構成の感光体が挙げられる。

【0187】導電層、下引き層、電荷発生層、電荷輸送層は、通常、感光体に用いられるもので良い。

【0188】感光体の最表面層として、例えば電荷注入層あるいは保護層を用いてもよい。

【0189】さらに初期の高画質化と併せて、本発明の補給用キャリアを用いることで現像装置内での現像剤にかかるシェアが小さく、多数枚の複写においてもキャリアへのトナーあるいは外添剤等のスペントが抑制され、少量の補給キャリアでも画質低下の少ない本発明の効果が発揮できる。

【0190】図面を参照しながらさらに本発明の画像形成方法について説明する。

【0191】図5において、マグネットローラ51の有する磁力によって搬送スリーブ52の表面に磁性粒子53よりなる帯電用磁気ブラシを形成し、この磁気ブラシを電子写真感光体(以下、「感光体」という)40の表面に接触させ、感光体40を帯電する。搬送スリーブ52には、図示されないバイアス印加手段により帯電バイアスが印加されている。帯電された感光体40に、図示

されない露光装置によりレーザー光54を照射することにより、デジタルな静電潜像を形成する。感光体40上に形成された静電潜像は、マグネットローラ42を内包し、図示されないバイアス印加装置によって現像バイアスを印加されている現像スリーブ41に担持された現像剤49中のトナー49aによって、現像される。

【0192】現像装置43は、隔壁47により現像剤室R₁、攪拌室R₂に区画され、それぞれ現像剤搬送スクリュウ46、47が設置されている。攪拌室R₂の上方には、補給用トナー48を収容したトナー貯蔵室R₃が設置され、貯蔵室R₃の下部にトナー補給口50が設けられている。

【0193】現像剤搬送スクリュウ46は回転することによって、現像剤室R₁内の現像剤を攪拌しながら現像スリーブ41の長手方向に沿って一方向に搬送する。隔壁47には図の手前側と奥側に図示しない開口が設けられており、スクリュウ46によって現像剤室R₁の一方に搬送された現像剤は、その一方側の隔壁47の開口を通して攪拌室R₂に送り込まれ、現像剤搬送スクリュウ44に受け渡される。スクリュウ44の回転方向はスクリュウ46と逆で、攪拌室R₂内の現像剤、現像剤室R₁から受け渡された現像剤及びトナー貯蔵室R₃から補給されたトナーを攪拌、混合しながら、スクリュウ46とは逆方向に攪拌室R₂内を搬送し、隔壁47の他方の開口を通して現像剤室R₁に送り込む。

【0194】感光体40上に形成された静電潜像を現像するには、現像剤室R₁内の現像剤49がマグネットローラ42の磁力により汲み上げられ、現像スリーブ41の表面に担持される。現像スリーブ41上に担持された現像剤は、現像スリーブ41の回転にともない規制ブレード45に搬送され、そこで適正な層厚の現像剤薄層に規制された後、現像スリーブ41と感光体40とが対向した現像領域に至る。マグネットローラ42の現像領域に対応した部位には、磁極(現像極)N₁が位置されており、現像極N₁が現像領域に現像磁界を形成し、この現像磁界により現像剤が穂立ちして、現像領域に現像剤の磁気ブラシが生成される。そして磁気ブラシが感光体40に接触し、反転現像法により、磁気ブラシに付着しているトナーおよび現像スリーブ41の表面に付着しているトナーが、感光体40上の静電潜像の領域に転移して付着し、静電潜像が現像されトナー像が形成される。

【0195】現像領域を通過した現像剤は、現像スリーブ41の回転にともない現像装置43内に戻され、スクリュウ46により現像スリーブ41から剥ぎ取られ、現像剤室R₁および攪拌室R₂内に落下して回収される。

【0196】上記の現像により現像装置43内の現像剤49のT/C比(トナーとキャリアの混合比、すなわち現像剤中のトナー濃度)が減ったら、補給現像剤貯蔵室R₃からトナー48を現像で消費された量に見あった量で攪拌室R₂に補給し、必要以上に増量したキャリア

は、トナーと混合された劣化現像剤として、59の排出スクリーンから外部へ除去され、現像装置43内の現像剤49のT/C及びキャリア量が所定量に保たれる。その容器43内の現像剤49のT/C比の検知には、コイルのインダクタンスを利用して現像剤の透磁率の変化を測定するトナー濃度検知センサー58を使用する。該トナー濃度検知センサーは、図示されないコイルを内部に有している。

【0197】現像スリーブ41の下に配置され、現像スリーブ41上の現像剤49の層厚を規制する規制ブレード45は、アルミニウム又はSUS316の如き非磁性材料で作製される非磁性ブレード45である。その端部と現像スリーブ41面との距離は150~800 μ m、好ましくは250~700 μ mである。この距離が150 μ mより小さいと、磁性キャリアが凝集してこの間に詰まり現像剤層にムラを生じやすくと共に、良好な現像を行うのに必要な現像剤を塗布しにくく、濃度の薄いムラの多い現像画像が形成されやすい。現像剤中に混在している不用粒子による不均一塗布（いわゆるブレードづまり）を防止するためにはこの距離は150 μ m以上が好ましい。800 μ mより大きいと現像スリーブ41上へ塗布される現像剤量が増加し所定の現像剤層厚の規制が行いにくく、感光体40への磁性キャリア粒子の付着が多くなると共に現像剤の循環、規制ブレード45による現像規制が弱まりトナーのトリボが低下しカブリやすくなる。

【0198】この磁性キャリア粒子層は、現像スリーブ41が矢印方向に回転駆動されても磁気力・重力に基づく拘束力と現像スリーブ41の移動方向への搬送力との釣り合いによってスリーブ表面から離れるに従って動きが遅くなる。重力の影響により落下するものである。

【0199】また、現像されたトナー像は、搬送されてくる転写材（記録材）55上へ、バイアス印加手段56により転写バイアス印加されている転写手段である転写ブレード57により転写され、転写材上に転写されたトナー像は、図示されていない定着装置により転写材に定着される。転写工程において、転写材に転写されずに感光体40上に残った転写残トナーは、帯電工程において、帯電を調整され、現像時に回収される。

【0200】図6は、本発明の画像形成方法をフルカラー画像形成装置に適用した概略図を示す。また、図6におけるフルカラー画像形成装置においても、感光体上に残存した転写残トナーを回収し貯蔵するための独立したクリーニング手段を有せず、現像手段がトナー像を転写材上に転写した後に像担持体に残留したトナーを回収する現像兼クリーニング方法を行っているものである。

【0201】補給現像剤に含有されるキャリアによって増量したキャリアは、容量UP分がオーバーフローして現像剤回収オーガに取り込まれ、補給用現像剤容器あるいは別の回収容器へ搬送される。

【0202】フルカラー画像形成装置本体には、第1画像形成ユニットPa、第2画像形成ユニットPb、第3画像形成ユニットPc及び第4画像形成ユニットPdが併設され、各々異なった色の画像が潜像形成、現像、転写のプロセスを経て転写材上に形成される。

【0203】画像形成装置に併設される各画像形成ユニットの構成について第1の画像形成ユニットPaを例に挙げて説明する。

【0204】第1の画像形成ユニットPaは、静電潜像担持体としての直径30mmの感光体61aを具備し、この感光体61aは矢印a方向へ回転移動される。帯電手段としての一次帯電器62aは、直径16mmのスリーブの表面に形成された帯電用磁気ブラシが感光体61aの表面に接触するように配置されている。レーザー光67aは、一次帯電器62aにより表面が均一に帯電されている感光体61aに静電潜像を形成するために、図示されていない露光装置により照射される。感光体61a上に担持されている静電潜像を現像してカラートナー像を形成するための現像手段としての現像装置63aは、カラートナーを保持している。転写手段としての転写ブレード64aは、感光体61aの表面に形成されたカラートナー像をベルト状の転写材担持体68によって搬送されて来る転写材（記録材）の面に転写する。この転写ブレード64aは、転写材担持体68の裏面に当接して転写バイアスを印加し得るものである。

【0205】第1の画像形成ユニットPaは、一次帯電器62aによって感光体61aを均一に一次帯電した後、露光装置67aにより感光体に静電潜像を形成し、現像装置63aで静電潜像をカラートナーを用いて現像し、この現像されたトナー像を第1の転写部（感光体と転写材の当接位置）で転写材を担持搬送するベルト状の転写材担持体68の裏面側に当接する転写ブレード64aから転写バイアスを印加することによって転写材の表面に転写する。

【0206】現像によりトナーが消費され、T/C比が低下すると、その低下をコイルのインダクタンスを利用して現像剤の透磁率の変化を測定するトナー濃度検知センサー85で検知し、消費されたトナー量に応じて補給用現像剤容器65aから現像剤を補給する。なお、トナー濃度検知センサー85は、図示されないコイルを内部に有している。

【0207】本画像形成装置は、第1の画像形成ユニットPaと同様の構成で、現像装置に保有されるカラートナーの色の異なる第2の画像形成ユニットPb、第3の画像形成ユニットPc、第4の画像形成ユニットPdの4つの画像形成ユニットを併設するものである。例えば、第1の画像形成ユニットPaにイエロートナー、第2の画像形成ユニットPbにマゼンタトナー、第3の画像形成ユニットPcにシヤントナー、及び第4の画像形成ユニットPdにブラクトナーをそれぞれ用い、各画

像形成ユニットの転写部で各カラートナーの転写材上への転写が順次行なわれる。この工程で、レジストレーションを合わせつつ、同一転写材上に一回の転写材の移動で各カラートナーは重ね合わせられ、終了すると分離帯電器69によって転写材担持体68上から転写材が分離され、搬送ベルトの如き搬送手段によって定着装置70に送られ、ただ一回の定着によって最終のフルカラー画像が得られる。

【0208】定着装置70は、一對の直径40mmの定着ローラー71と直径30mmの加圧ローラー72を有し、定着ローラー71は、内部に加熱手段75及び76を有している。

【0209】転写材上に転写された未定着のカラートナー像は、この定着装置70の定着ローラー71と加圧ローラー72との圧接部を通過することにより、熱及び圧力の作用により転写材上に定着される。

【0210】図6において、転写材担持体68は、無端のベルト状部材であり、このベルト状部材は、80の駆動ローラーによって矢印e方向に移動するものである。他に、転写ベルトクリーニング装置79、ベルト従動ローラー81であり、ベルト除電器82を有し、一對のレジストローラ83は転写材ホルダー内の転写材を転写材担持体68に搬送するためのものである。

【0211】転写手段としては、転写材担持体の裏面側に当接する転写ブレードに代えて、ローラー状の転写ローラーの如き転写材担持体の裏面側に当接して転写バイアスを直接印加可能な接触転写手段を用いることが可能である。

【0212】さらに、上記の接触転写手段に代えて、一般的に用いられている転写材担持体の裏面側に非接触で配置されているコロナ帯電器から転写バイアスを印加して転写を行う、非接触の転写手段を用いることも可能である。

【0213】しかしながら、転写バイアス印加時のオゾンの発生量を制御できる点で接触転写手段を用いることが、より好ましい。

【0214】次に、本発明に係る各種特性値の測定方法を列記する。

【0215】(トナー粒子径の測定方法) 電解質溶液100～150mlに界面活性剤(アルキルベンゼンスルホン酸塩)を0.1～5ml添加し、これに測定試料を2～20mg添加する。試料を懸濁した電解液を超音波分散器で1～3分間分散処理して、前述したコールターカウンターマルチサイザーにより100 μ mのアパチャーを用いて体積を基準として0.3～40 μ mの粒度分布等を測定するものとする。この条件で測定した個数平均粒径、重量平均粒径をコンピュータ処理により求め、

さらに個数基準の粒度分布より個数平均粒径の1/2倍径累積分布以下の累積割合を計算し、1/2倍径累積分布以下の累積値を求める。同様に体積基準の粒度分布より重量平均粒径の2倍径累積分布以上の累積割合を計算し、2倍径累積分布以上の累積値を求める。

【0216】(キャリアの粒径の測定方法) 平均粒子径は、レーザー回折式粒度分布計(堀場製作所株式会社製)により計測された体積平均粒径で示す。

【0217】(磁性粒子(非磁性無機微粒子)の粒径の測定方法) 透過電子顕微鏡写真(倍率3万倍)より写真上の50個の粒子径を計測し、その平均をもって粒径とする。

【0218】(キャリア及び磁性粒子の磁気特性測定方法) 磁化値(σ_{1000})及び残留磁化値(σ_r)は、振動試料型磁力計VSM-3S-15(東英工業株式会社製)を用いて測定した。

【0219】(キャリアの真比重の測定方法) 真比重は、マルチポリウム密度計(マイクロメリティクス製)で測定した値で示した。

【0220】(キャリア及び磁性粒子の体積固有抵抗の測定方法) 比抵抗は、ハイレジスタンスメーター4329A(横河ヒューレットパッカード製)で測定した値で示した。より具体的には、磁性微粒子又はキャリアの比抵抗測定は図8に示す測定装置を用いて行う。セルEに、磁性微粒子またはキャリアを充填し、サンプル127として充填された磁性微粒子又はキャリアに接するように電極121及び122を配し、該電極間に電圧を印加し、その時流れる電流を測定することにより比抵抗を求める。上記測定方法においては、磁性微粒子又はキャリアが粉末であるために充填率に変化が生じ、それに伴いそれにともない比抵抗が変化する場合があり、注意を要する。比抵抗の測定条件は、充填された磁性微粒子又はキャリアと電極との接触面積S=約. 2.3cm²、厚みd=約2mm、上記電極122の荷重1.76N(180g)、印加電圧100Vとする。

【0221】(摩擦帯電量の測定方法) トナーとキャリアを適当な混合量(トナー: 2～15質量%)となるように混合し、ターブラミキサーで120秒混合する。この混合粉体(現像剤)を、底部に635メッシュの導電性スクリーンを装着した金属製の容器にいれ、吸引機で吸引し、吸引前後の質量差と容器に接続されたコンデンサーに蓄積された電位から摩擦帯電量を求める。この際、吸引圧を250mmHgとする。この方法によって、トナーの摩擦帯電量を下記式を用いて算出する。

【0222】

【外1】

$$Q (\mu C/g) = \frac{C \times V}{W1 - W2}$$

【0223】(式中、W1は吸引前の混合粉体の質量であり、W2は吸引後の混合粉体の質量であり、Cはコンデンサーの容量、及びVはコンデンサーに蓄積された電位である。)

【0224】

【実施例】以下、本発明を製造例および実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。

【0225】(疎水性酸化鉄の製造例1) $Fe^{2+} 2.4 \text{ mol/l}$ リットルを含む硫酸第一鉄水溶液57リットルに、Mg元素換算で9.9質量%のMgを含有する硫酸マグネシウム2646g及び炭酸ソーダを加えpH9に調整した。4.4mol/lリットル水酸化ナトリウム水溶液65リットルと、上記調整された水溶液に混合し、温度を80℃に維持しながら40リットル/minの空気を吹き込み、30分間結晶を成長させた。次いで、上記種晶粒子を含む水酸化鉄スラリーに反応当初に用いたものと同濃度の硫酸第一鉄水溶液6.5リットルを加え、水酸化ナトリウム水溶液を添加しながらpH8~9、温度85℃にて、40リットル/minの空気を吹き込み酸化反応を6時間で完結した。反応が終了したマグネタイトスラリーは、常法により洗浄、濾過、乾燥、粉碎した。こうして得られたマグネタイト粒子は、総Mg量が2.1質量%となり、表面露出Mg量が0.26質量%であった。

【0226】このようにして得られたマグネタイトを、粒径、磁気特性、体積抵抗値、凝集度を測定し、結果を表1と2に示す。

【0227】上記マグネタイト(マグネタイトI)100質量部を0.5質量部のアークリシジルトリメトキシシランで表面処理し、疎水性酸化鉄1を得た。

【0228】凝集度の測定方法：疎水性酸化鉄の流動特性を測定する一手段として凝集度を用いるものであり、この凝集度の値が大きいほど試料の流動性は悪いと判断する。測定サンプルは、1リットルポリビンに400g投入し、各環境下にて、5日間静置したものを測定した。

【0229】測定装置としては、デジタル振動計(デジパイプロMODEL1332)を有するパウダーテスター(細川ミクロン社製)を用いた。

【0230】振動時間60secにて測定した。測定結果を所定の計算式にて計算し、凝集度を求めた。そして、凝集度30%未満を「低」とし、30%以上を「高」とした。

【0231】(疎水性酸化鉄の製造例2~19) マグネシウム成分、ケイ素成分、マンガン成分、リン成分の添加量、アルカリの使用量を変えて酸化反応時のpHを種々変化させた以外は疎水性酸化鉄1と同様にして疎水性酸化鉄2~20を得た。この時の主要製造条件及び生成した疎水性酸化鉄2~19の物性を表1と2に示した。

【0232】(疎水性酸化鉄の製造例20) $Fe^{2+} 2.4 \text{ mol/l}$ リットルを含む硫酸第一鉄水溶液57リットルに、Mg元素換算で9.9質量%のMg元素を含有する硫酸マグネシウム1323g、Si元素換算で13%含有のケイ酸ソーダ1005g及び炭酸ソーダを加えpH9に調整した。4.4mol/L水酸化ナトリウム水溶液65リットルと、上記調整された水溶液に混合し、温度を80℃に維持しながら40L/minの空気を吹き込み、30分間結晶を成長させた。次いで、上記種晶粒子を含む水酸化鉄スラリーに反応当初に用いたものと同濃度の硫酸第一鉄水溶液6.5リットルを加え、水酸化ナトリウム水溶液を添加しながらpH8~9、温度85℃にて、40リットル/minの空気を吹き込み酸化反応を進行した。途中、未反応の水酸化第一鉄濃度を調べながら、反応の進行率を調べ、その進行率が反応当初に対して45%進行した時点で0.18mol/lリットルの硫酸ニッケル水溶液10リットルを約100分間かけて、酸化反応継続中のマグネタイトを含んだ水酸化第一鉄スラリーに添加し、pHを6~9に維持して酸化反応を6時間で完結した。反応が終了したマグネタイトスラリーは、常法により洗浄、濾過、乾燥、粉碎した。こうして得られたマグネタイトは、総Mg量が1.1質量%、総Si量が1.1質量%となり、表面露出Mg量が0.13質量%、表面露出Si量が0.13質量%、総Si、Mg、Ni総量が2.6質量%、表面露出Si、Mg、Ni総量が0.46質量%であった。

【0233】このようにして得られたマグネタイトを、前記記載の粒径、磁気特性、体積抵抗値、凝集度を測定し、結果を表1と2に示す。

【0234】上記マグネタイト100質量部を0.5質量部のアークリシジルトリメトキシシランで表面処理し、疎水性酸化鉄20を得た。

【0235】(疎水性酸化鉄の製造例21~31) 添加金属成分の種類、添加量を変えた以外は疎水性酸化鉄20と同様にして疎水性酸化鉄21~31を得た。疎水性酸化鉄21~31の物性を表1と2に示した。

【0236】

【表1】

表1

	酸化 反応中 のpH	添加 金属 種類	総Mg量 質量%	表面Mg 量質量%	総Si量 質量%	表面 Si量 質量%	総Mn量 質量%	表面 Mn量 質量%	総P量 質量%	表面 P量 質量%	総Mg,Si, Mn,P量 質量%
疎水性酸化鉄1	8~9	-	2.10	0.28	0.00	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	2.10
疎水性酸化鉄2	8~9	-	0.00	0.00	2.00	0.25	0.0	0.00	0.0	0.00	2.00
疎水性酸化鉄3	8~9	-	0.00	0.00	0.00	0.00	2.2	0.28	0.0	0.00	2.20
疎水性酸化鉄4	8~9	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0	0.00	2.1	0.24	2.10
疎水性酸化鉄5	8~9	-	1.00	0.13	1.10	0.14	0.0	0.00	0.0	0.00	2.10
疎水性酸化鉄6	8~9	-	0.90	0.12	1.00	0.13	1.0	0.12	0.0	0.00	2.90
疎水性酸化鉄7	8~9	-	2.30	0.30	2.50	0.32	0.0	0.00	0.0	0.00	4.80
疎水性酸化鉄8	8~9	-	2.80	0.38	3.00	0.38	0.0	0.00	0.0	0.00	5.80
疎水性酸化鉄9	8~9	-	0.03	0.01	0.00	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.03
疎水性酸化鉄10	8~7	-	1.00	0.24	1.10	0.23	0.0	0.00	0.0	0.00	2.10
疎水性酸化鉄11	9~10	-	1.00	0.02	1.10	0.01	0.0	0.00	0.0	0.00	2.10
疎水性酸化鉄12	5~5.8	-	1.00	0.28	1.10	0.31	0.0	0.00	0.0	0.00	2.10
疎水性酸化鉄13	10.2~11	-	1.00	0.00	1.10	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	2.10
疎水性酸化鉄14	8~9	-	0.21	0.03	1.80	0.23	0.0	0.00	0.0	0.00	2.01
疎水性酸化鉄15	8~9	-	0.19	0.03	1.80	0.24	0.0	0.00	0.0	0.00	2.08
疎水性酸化鉄16	8~9	-	1.80	0.23	0.21	0.02	0.0	0.00	0.0	0.00	2.01
疎水性酸化鉄17	8~9	-	1.90	0.24	0.20	0.04	0.0	0.00	0.0	0.00	2.10
疎水性酸化鉄18	8~9	-	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.00
疎水性酸化鉄19	8~9	-	0.02	0.00	0.00	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.02
疎水性酸化鉄20	8~9	Ni	1.10	0.13	1.10	0.13	0.0	0.00	0.0	0.00	2.20
疎水性酸化鉄21	8~9	Ni	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0	0.00	0.0	0.00	0.00
疎水性酸化鉄22	8~9	Ni	1.50	0.19	1.40	0.18	0.0	0.00	0.0	0.00	2.90
疎水性酸化鉄23	8~9	Ni	1.10	0.14	1.20	0.15	0.0	0.00	0.0	0.00	2.30
疎水性酸化鉄24	8~9	Ni,Zn	1.10	0.14	1.10	0.14	0.0	0.00	0.0	0.00	2.20
疎水性酸化鉄25	8~9	Zn	1.10	0.13	1.10	0.13	0.0	0.00	0.0	0.00	2.20
疎水性酸化鉄26	8~9	Cu	1.20	0.12	1.10	0.13	0.0	0.00	0.0	0.00	2.30
疎水性酸化鉄27	8~9	Co	1.10	0.12	1.20	0.14	0.0	0.00	0.0	0.00	2.30
疎水性酸化鉄28	8~9	Al	1.20	0.12	1.10	0.13	0.0	0.00	0.0	0.00	2.30
疎水性酸化鉄29	8~9	Sn	1.10	0.13	1.10	0.12	0.0	0.00	0.0	0.00	2.20
疎水性酸化鉄30	8~9	Ti	1.10	0.14	1.20	0.12	0.0	0.00	0.0	0.00	2.30
疎水性酸化鉄31	8~9	Zr	1.10	0.13	1.10	0.13	0.0	0.00	0.0	0.00	2.20

【0237】

【表2】

表2

	添加金属 元素総量 質量%	表面露出添加 金属元素総量 質量%	Mg, Si, Mn, P, 金属 元素総量 質量%	表面露出 Mg, Si, Mn, P, 金属 元素総量 質量%	粒径 μm	or $\text{Au}2/\text{kg}$	凝集度	体積抵抗値 $\Omega \cdot \text{cm}$
疎水性酸化鉄1	0.0	0.00	2.10	0.26	0.2	3.8	低	9×10^4
疎水性酸化鉄2	0.0	0.00	2.00	0.25	0.2	4.2	低	4×10^4
疎水性酸化鉄3	0.0	0.00	2.20	0.28	0.2	4.4	低	3×10^4
疎水性酸化鉄4	0.0	0.00	2.10	0.24	0.2	4.2	低	2×10^4
疎水性酸化鉄5	0.0	0.00	2.10	0.27	0.2	3.5	低	8×10^4
疎水性酸化鉄6	0.0	0.00	2.90	0.37	0.2	3.5	低	9×10^4
疎水性酸化鉄7	0.0	0.00	4.80	0.62	0.2	3.5	低	7×10^4
疎水性酸化鉄8	0.0	0.00	5.80	0.74	0.2	3.5	低	8×10^4
疎水性酸化鉄9	0.0	0.00	0.03	0.01	0.2	4.4	低	5×10^4
疎水性酸化鉄10	0.0	0.00	2.10	0.47	0.2	3.8	低	8×10^4
疎水性酸化鉄11	0.0	0.00	2.10	0.03	0.2	7.0	低	8×10^4
疎水性酸化鉄12	0.0	0.00	2.10	0.80	0.2	3.8	高	5×10^4
疎水性酸化鉄13	0.0	0.00	2.10	0.00	0.2	7.8	低	9×10^4
疎水性酸化鉄14	0.0	0.00	2.01	0.28	0.2	3.8	高	8×10^4
疎水性酸化鉄15	0.0	0.00	2.08	0.27	0.2	3.8	低	8×10^4
疎水性酸化鉄16	0.0	0.00	2.01	0.25	0.2	3.5	低	5×10^4
疎水性酸化鉄17	0.0	0.00	2.10	0.28	0.2	3.8	低	3×10^4
疎水性酸化鉄18	0.0	0.00	0.00	0.00	0.2	8.4	高	4×10^4
疎水性酸化鉄19	0.0	0.00	0.02	0.00	0.2	7.8	高	5×10^4
疎水性酸化鉄20	0.4	0.20	2.80	0.48	0.2	3.1	低	4×10^4
疎水性酸化鉄21	0.5	0.20	0.50	0.20	0.2	7.7	低	7×10^4
疎水性酸化鉄22	2.7	1.08	5.60	1.45	0.2	3.3	低	7×10^4
疎水性酸化鉄23	3.2	1.28	5.50	1.57	0.2	3.3	低	8×10^4
疎水性酸化鉄24	0.9	0.40	3.10	0.88	0.2	2.8	低	7×10^4
疎水性酸化鉄25	0.4	0.20	2.80	0.48	0.2	3.1	低	8×10^4
疎水性酸化鉄26	0.4	0.20	2.70	0.45	0.2	3.1	低	8×10^4
疎水性酸化鉄27	0.2	0.10	2.50	0.38	0.2	3.1	低	9×10^4
疎水性酸化鉄28	0.3	0.10	2.60	0.35	0.2	3.0	低	7×10^4
疎水性酸化鉄29	0.5	0.20	2.70	0.45	0.2	3.2	低	8×10^4
疎水性酸化鉄30	0.4	0.20	2.70	0.48	0.2	3.2	低	8×10^4
疎水性酸化鉄31	0.5	0.20	2.70	0.48	0.2	3.2	低	7×10^4

【0238】

〔キャリア1の製造例〕

- ・フェノール（ヒドロキシベンゼン）
- ・37質量%のホルマリン水溶液
- ・水
- ・疎水性酸化鉄1
- ・25質量%のアンモニア水

50質量部

80質量部

50質量部

600質量部

15質量部

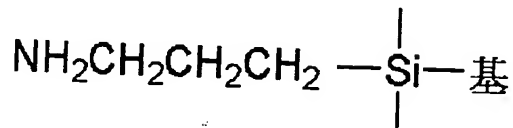
上記材料を四ツ口フラスコに入れ、攪拌混合しながら60分間で85℃まで昇温保持し、120分間反応、硬化させた。その後30℃まで冷却し500質量部の水を添加した後、上澄み液を除去し、沈殿物を水洗し、風乾した。次いでこれを減圧下（5mmHg）150～180℃で24時間乾燥して、フェノール樹脂を結着樹脂とするキャリアコアを得た。

【0239】得られたキャリアコアの表面に、シランカップリング剤であるγ-アミノプロピルトリメトキシシランの5質量%トルエン溶液を塗布した。

【0240】キャリアコアの表面は、0.2質量%のγ-アミノプロピルトリメトキシシランで処理されていた。塗布中は、キャリアコアに剪断応力を連続して印加しながら、塗布しつつトルエンを揮発させた。キャリアコアの表面に

【0241】

【外2】



【0242】が存在しているのが確認された。

【0243】上記処理機内のシランカップリング剤で処理された磁性キャリアコアを70℃で攪拌しながら、シリコン樹脂KR-221（信越化学工業（株）製）にシリコン樹脂固形分にして3%のγ-アミノプロピルトリメトキシシランを添加し、シリコン樹脂固形分として20%になるようトルエンで希釈した後、減圧下で添加して、樹脂被覆を行った。被覆量は、キャリアコア1

00質量部に対して、シリコーン樹脂固形分が0.8質量部となるように行った。

【0244】以後2時間攪拌した後、窒素ガスによる雰囲気下で140℃、2時間熱処理を行い、凝集をほぐした後、目開き82μm(200メッシュ)以上の粗粒を除去し、表3に示す物性のキャリア1を得た。

【0245】〔キャリア2～31の製造例〕キャリア1の製造例において、疎水性酸化鉄1のかわりに、疎水性酸化鉄2～31を使用した以外は同様にして、表3に示す物性のキャリア2～31を得た。

【0246】〔キャリア32の製造例〕キャリア1の製造例において、疎水性酸化鉄1のかわりに、マグネタイト粒子1を使用した以外は同様にして、表3に示す物性のキャリア32を得た。

【0247】〔キャリア33の製造例〕キャリア1の製造例において、疎水性酸化鉄1を540質量部、平均粒径0.35μmの疎水性ヘマトイト60質量部を使用した以外は同様にして、表3に示す物性のキャリア33を得た。

【0248】〔キャリア34の製造例〕キャリア1の製造例において、疎水性酸化鉄1を420質量部、平均粒径0.35μmの疎水性ヘマトイト120質量部を使用

した以外は同様にして、表3に示す物性のキャリア34を得た。

【0249】〔キャリア35の製造例〕キャリア1の製造例において、シリコーン樹脂をコートしない以外は同様にして、表3に示す物性のキャリア35を得た。

【0250】〔キャリア36の製造例〕キャリア1の製造例において、γ-アミノプロピルトリメトキシシランをコートしない以外は同様にして、表3に示す物性のキャリア36を得た。

【0251】〔キャリア37～39の製造例〕キャリア1の製造例において、疎水性酸化鉄1のかわりに、疎水性酸化鉄9を使用し、さらに攪拌速度を変える以外は同様にして、表3に示す物性のキャリア37～39を得た。

【0252】〔キャリア40～42の製造例〕キャリア1の製造例において、疎水性酸化鉄1のかわりに、疎水性酸化鉄28を使用し、さらに攪拌速度を変える以外は同様にして、表3に示す物性のキャリア40～42を得た。

【0253】

【表3】

	含有される 磁性微粒子	体積平均 粒径 μm	σ_{1000} Am^2/kg	σ_r Am^2/kg	d/σ_r	A/B	真比重	SF-1	体積抵抗値 $\Omega \cdot cm$
キャリア1	疎水性酸化鉄1	35	84	3.7	9.5	1.07	3.7	109	3×10^{10}
キャリア2	疎水性酸化鉄2	36	65	4.1	8.8	1.09	3.6	110	4×10^{10}
キャリア3	疎水性酸化鉄3	34	63	4.3	7.9	1.1	3.7	111	4×10^{10}
キャリア4	疎水性酸化鉄4	36	64	4.0	9.0	1.09	3.7	111	6×10^9
キャリア5	疎水性酸化鉄5	35	65	3.4	10.3	1.04	3.7	107	4×10^{10}
キャリア6	疎水性酸化鉄6	37	66	3.4	10.9	1.04	3.6	109	4×10^{10}
キャリア7	疎水性酸化鉄7	36	66	3.4	10.6	1.07	3.6	109	6×10^{10}
キャリア8	疎水性酸化鉄8	37	64	3.4	10.9	1.1	3.6	111	7×10^{10}
キャリア9	疎水性酸化鉄9	36	64	4.3	8.4	1.45	3.7	112	3×10^9
キャリア10	疎水性酸化鉄10	36	60	3.7	9.7	1.1	3.6	116	5×10^{10}
キャリア11	疎水性酸化鉄11	35	55	6.9	5.1	1.1	3.6	110	6×10^{10}
キャリア12	疎水性酸化鉄12	34	65	3.7	9.2	1.15	3.8	125	4×10^9
キャリア13	疎水性酸化鉄13	36	50	7.7	4.7	1.51	3.6	109	7×10^8
キャリア14	疎水性酸化鉄14	37	65	3.5	10.6	1.5	3.8	107	6×10^{10}
キャリア15	疎水性酸化鉄15	36	64	3.7	9.7	1.1	3.7	109	7×10^{10}
キャリア16	疎水性酸化鉄16	36	63	3.4	10.6	1.09	3.6	109	4×10^{10}
キャリア17	疎水性酸化鉄17	34	66	3.7	9.2	1.1	3.6	111	3×10^{10}
キャリア18	疎水性酸化鉄18	35	66	8.2	4.3	2.3	3.7	128	2×10^8
キャリア19	疎水性酸化鉄19	34	60	7.7	4.4	1.8	3.8	125	5×10^9
キャリア20	疎水性酸化鉄20	36	65	3.0	12.0	1.03	3.7	106	1×10^{10}
キャリア21	疎水性酸化鉄21	35	60	7.6	4.6	1.8	3.8	123	6×10^8
キャリア22	疎水性酸化鉄22	36	63	3.2	11.3	1.05	3.7	107	5×10^{10}
キャリア23	疎水性酸化鉄23	35	50	3.2	10.9	1.2	3.7	120	4×10^{10}
キャリア24	疎水性酸化鉄24	34	66	2.9	11.7	1.05	3.7	105	2×10^{11}
キャリア25	疎水性酸化鉄25	37	65	3.0	12.3	1.04	3.7	106	5×10^{10}
キャリア26	疎水性酸化鉄26	36	64	3.0	12.0	1.05	3.8	107	4×10^{10}
キャリア27	疎水性酸化鉄27	37	64	3.0	12.3	1.05	3.7	106	6×10^{10}
キャリア28	疎水性酸化鉄28	35	65	2.9	12.1	1.04	3.6	106	7×10^{10}
キャリア29	疎水性酸化鉄29	35	66	3.1	11.3	1.04	3.8	106	8×10^{10}
キャリア30	疎水性酸化鉄30	34	64	3.1	11.0	1.05	3.6	105	3×10^{10}
キャリア31	疎水性酸化鉄31	35	64	3.1	11.3	1.04	3.8	107	4×10^{10}
キャリア32	マグネタイトI	34	65	4.2	8.1	1.45	3.8	118	2×10^{10}
キャリア33	疎水性酸化鉄1/ 疎水性ヘマタイト	35	57	3.7	9.5	1.06	3.6	110	8×10^{12}
キャリア34	疎水性酸化鉄1/ 疎水性ヘマタイト	36	46	3.0	12.0	1.11	3.6	111	9×10^{13}
キャリア35	疎水性酸化鉄1	36	66	4.1	8.8	1.11	3.6	112	1×10^{10}
キャリア36	疎水性酸化鉄1	35	64	4.3	8.1	1.09	3.6	109	2×10^{10}
キャリア37	疎水性酸化鉄9	8	64	7.2	1.1	1.05	3.6	114	5×10^{10}
キャリア38	疎水性酸化鉄9	11	65	7.1	1.5	1.06	3.6	115	6×10^{10}
キャリア39	疎水性酸化鉄9	6.5	64	7.1	0.9	1.03	3.7	109	7×10^{10}
キャリア40	疎水性酸化鉄28	75	65	2.9	25.9	1.45	3.8	110	4×10^{10}
キャリア41	疎水性酸化鉄28	50	65	2.8	17.9	1.2	3.6	108	5×10^{10}
キャリア42	疎水性酸化鉄28	90	64	2.9	31.0	1.57	3.7	109	3×10^{10}

【0254】トナー1の製造例

イオン交換水710質量部に、0.1M- Na_3PO_4 水溶液450質量部を投入し、60℃に加温した後、TK式ホモキサー（特殊機工業製）を用いて、1300

rpmにて攪拌した。これに1.0M- $CaCl_2$ 水溶液68質量部を徐々に添加し、 $Ca_3(PO_4)_2$ を含むpH6の水系媒体を得た。

- ・ スチレン 160質量部
- ・ n-ブチルアクリレート 34質量部
- ・ 銅フタロシアニン顔料 12質量部
- ・ ジターシャリーブチルサリチル酸金属化合物 2質量部
- ・ 飽和ポリエステル 10質量部
- (酸価10mg KOH/g、ピーク分子量8500)
- ・ モノエステルワックス 20質量部

(Mw: 500、Mn: 400、Mw/Mn: 1.25、融点: 69℃、粘度6
5 mPa·s、ビッカース硬度: 1.1、SP値: 8.6)

上記材料を60℃に加熱し、TK式ホモミキサー(特殊機化工業製)を用いて、12000rpmにて均一に溶解、分散した。これに、重合開始剤2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)10gを溶解し、重合性単量体組成物を調製した。

【0255】前記水系媒体中に重合性単量体組成物を投入し、60℃、N₂雰囲気下において、クレアミキサー(エムテック社製)にて10000rpmで10分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、水系媒体をパドル攪拌翼で攪拌しつつ、80℃で昇温し、pHを6に維持しながら10時間の重合反応を行った。

【0256】重合反応終了後、冷却し、pH2となるように塩酸を加えリン酸カルシウムを溶解させた後、ろ過、水洗、乾燥をして、重合粒子(トナー粒子1)を得た。

【0257】得られた重合粒子は、結着樹脂100質量部当りモノエステルワックスを8.4質量部含有し、透過電子顕微鏡(TEM)を用いた重合粒子の断面測定法により、ワックスを外殻樹脂層で内包化したコアシェル構造が確認された。

【0258】さらに得られた重合粒子の結着樹脂は、SP値が19であり、Tgが60℃であった。得られたシアントナー粒子の重量平均粒子径は7.3μmであった。

【0259】得られた重合粒子(トナー粒子)100質量部に対して、下記外添剤3種を外添し、外添後に330メッシュの篩で粗粉を除去し、負帯電性のシアントナー(トナー1)を得た。トナー1の重量平均粒子径は7.3μmであった。

【0260】(1)第1の疎水性シリカ微粉体0.3質量部:

BET比表面積170m²/g

個数平均粒子径12nm

シリカ微粉体100質量部に対して気相中でヘキサメチルジシラザン20質量部で疎水化処理したもの。

【0261】(2)第2の疎水性シリカ微粉体0.7質量部:

BET比表面積70m²/g

個数平均粒子径30nm

シリカ微粉体100質量部に対して気相中でヘキサメチルジシラザン10質量部で疎水化処理したもの。

【0262】(3)疎水性酸化チタン微粉体0.4質量部:

BET比表面積100m²/g

個数平均粒子径45nm

酸化チタン微粉体100質量部に対して水媒体中でイソブチルトリメトキシシラン10質量部で疎水化処理したもの。

【0263】トナー2の製造例

銅フタロシアニン顔料の代わりにキナクリドン顔料を使用することを除いてトナー粒子1の製造例と同様にしてマゼンタ色の重合粒子(トナー粒子2)を得た。得られたトナー粒子2は、重量平均粒子径7.3μmであった。

【0264】トナー3の製造例

銅フタロシアニン顔料の代わりにC. I. ヒグメントイエロー180及びソルベントイエロー163を使用することを除いてトナー粒子1の製造例と同様にしてイエロー色の重合粒子(トナー粒子3)を得た。得られたトナー粒子3は、重量平均粒子径7.2μmであった。

【0265】トナー4の製造例

銅フタロシアニン顔料の代わりにカーボンブラックを使用することを除いてトナー粒子1の製造例と同様にしてブラック色の重合粒子(トナー粒子4)を得た。得られたトナー粒子4は、重量平均粒子径7.4μmであった。

【0266】<実施例1>トナー1:7質量部と、キャリア1:93質量部とをV型混合機にて混合し二成分現像剤とし、一方トナー1:19質量部と、キャリア1:1質量部とをV型混合機にて混合し補給用現像剤とし、画像形成装置として、次に、市販の複写機GP55(キヤノン製)の現像装置を図3に示す如く改造した。具体的には、現像スリーブとしては直径16mmのSUSスリーブをサンドブラスト処理によって表面形状を表面粗さRz=12.1μmに調整したものを使用した。帯電部材としては、図3に示す磁気ブラシ帯電器を用いて磁性粒子aを使用し、感光体の当接部に対して逆方向に100%で回転させ、直流/交流電界(-700V、1.5kHz/1.2kVpp)を重量印加し、感光体24を帯電させる。また、クリーニングユニットを取り外し、現像コントラスト250V、カブリとの反転コントラスト-180Vに設定し、不示図の現像バイアス印加手段から図5の非連続的交流電圧を有する現像バイアスを印加し、定着装置を加熱ローラー、加圧ローラーともに、表層をPFA(4フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体)で1.2μm被覆したローラーに変更し、且つ、オイル塗布機構を除去した構成に改造した。

【0267】画像面積50%のオリジナル原稿を使用し、23℃/60%(N/N)、23℃/5%(N/L)、32.5℃/90%(H/H)の各環境でそれぞれCLC80g紙(キヤノン販売社製)を用いて2万枚の通紙試験を行い、以下の評価法に基づいて評価した。結果を表4と5に示すが、表から分かるように良好な結果が得られた。

【0268】[評価方法・基準]

・画像濃度: 画像濃度は、ベタ画像をX-Rite 404Aカラー反射濃度計(X-Rite Incorporated製)にて測定した数値である。測定時は机上

に白色の複写用紙を5枚置いて下地の影響を拾わない様にして測定を行う。

・カブリ：本発明では、非画像部におけるカブリ量を反射式濃度計(TOKYO DENSHOKU CO, LTD社製REFLECTOMETER MODEL TC-6DS)を用いて測定(プリント後の白地部反射濃度最悪値をDs、プリント前の用紙の反射濃度平均値をDrとした時のDs-Drをカブリ量とした)した。

尚、画像濃度測定時と同様に、机上に白色の複写用紙を5枚置いて下地の影響を拾わない様にして測定を行う。

A：0.4%未満

B：0.4～0.8%未満

C：0.8～1.2%未満

D：1.2～1.6%未満

E：1.6%以上

・ハイライト部の画質評価：ハイライト部の標準サンプルとの対比により目視でA(優)～E(悪い)の5段階に評価した。

・トナー飛散の評価基準：現像器からのトナー飛散の度合いを目視で5段階に評価した。

A：トナー飛散は実質的に無い。

B：トナー飛散がわずかに見られる。

C：トナー飛散があるが、画像への影響はなく、2万枚の通紙後でも現像器清掃は不要。

D：トナー飛散があり、2万枚の通紙で、画像への影響はなかったものの、最終的に現像器清掃が必要。

E：トナーの飛散があり、2万枚の通紙で、画像汚れが発生して、頻繁に現像器清掃が必要。

・静電荷像担持体の傷による画像欠落：キャリアの静電荷像担持体表面への付着を評価する手段として、2万枚通紙後の静電荷像担持体表面の傷による画像欠落を観察した。耐久2万枚後の静電荷像担持体表面の走査電子顕微鏡による観察、及び画質を目視にて評価し、下記の基準で評価した。

A：感光ドラム表面に傷の発生は認められず、画像欠落もなく良好。

B：感光ドラム表面にわずかな傷が見られるものの、画像欠落もなく良好。

C：感光ドラム表面にかなり傷が見られるものの、画像欠落は生じていない。

D：ハイライト部にわずかな画像欠落が見られるが、文字画像では欠陥が無く、実用上問題無し。

E：文字画像にも欠落が見られる。

【0269】<実施例2～7>実施例1において、キャリア1がキャリア2～7である他は同様にして行ったところ、表4と5のように良好な結果が得られた。

【0270】<実施例8>実施例1において、キャリア1がキャリア8である他は同様にして行ったところ、表4と5のように、実施例1に比べて、H/H環境におけるカブリ、トナー飛散に関して若干劣るようになった。

これは、ケイ素成分及びマグネシウム成分の添加量が多いために、キャリアの高湿下での吸湿性が増し、環境安定性が若干低下したためであると考えられる。

【0271】<実施例9～11>実施例1において、キャリア1がキャリア9～11である他は同様にして行ったところ、表4と5のように良好な結果が得られた。

【0272】<実施例12>実施例1において、キャリア1がキャリア12である他は同様にして行ったところ、表4と5のように、実施例1に比べて、カブリ、トナー飛散に関して若干劣るようになった。これは、疎水性酸化鉄表面のマグネシウム成分及びケイ素成分が露出していないため、疎水性酸化鉄のキャリア中での分散が不均一となり、キャリアのSFが大きくなり、トナーへの帯電能が若干低下したためと考えられる。

【0273】<比較例1>実施例1において、キャリア1がキャリア13である他は同様にして行ったところ、表4と5のように、実施例1に比べて、カブリ、トナー飛散に関して大きく劣るようになり、また静電荷像担持体表面の傷による画像欠落が見られた。これは、疎水性酸化鉄内部のマグネシウム成分及びケイ素成分が少ないために、飽和磁化が小さくなり、またキャリアの残留磁化が大きいため、二成分系現像剤の流動性が低下したためと考えられる。

【0274】<実施例13>実施例1において、キャリア1がキャリア14である他は同様にして行ったところ、表4と5のように良好な結果が得られた。

【0275】<実施例14>実施例1において、キャリア1がキャリア15である他は同様にして行ったところ、表4と5のように、実施例1に比べて、カブリ、トナー飛散に関して劣るようになった。これは、疎水性酸化鉄内部のマグネシウム成分が少ないために、キャリアの残留磁束密度がやや大きくまた、流動性が低下し、二成分現像剤の流動性が低下したためと考えられる。

【0276】<実施例15>実施例1において、キャリア1がキャリア16である他は同様にして行ったところ、表4と5のように良好な結果が得られた。

【0277】<実施例16>実施例1において、キャリア1がキャリア17である他は同様にして行ったところ、表4と5のように、実施例1に比べて、カブリ、トナー飛散に関して劣るようになった。これは、疎水性酸化鉄内部のケイ素成分が少ないために、キャリアの残留磁束密度がやや大きくまた、流動性が低下し、二成分現像剤の流動性が低下したためと考えられる。

【0278】<比較例2>実施例1において、キャリア1がキャリア18である他は同様にして行ったところ、表4と5のように、実施例1に比べて、すべての評価項目において大きく劣るようになった。これは、疎水性酸化鉄内部のマグネシウム成分、ケイ素成分、マンガ成分、リン成分及び金属成分が添加されていないために、A/Bが大きく、またキャリアの残留磁化が大きく、流

動性が悪いためであると考えられる。

【0279】＜比較例3＞実施例1において、キャリア1がキャリア19である他は同様にして行ったところ、表4と5のように、実施例1に比べて、カブリ、トナー飛散が悪化した。これは、疎水性酸化鉄内部のマグネシウム成分の添加量が少ないために、A/Bが大きく、キャリアの残留磁化が大きく、また流動性が悪いために、であると考えられる。

【0280】＜実施例17＞実施例1において、キャリア1がキャリア20である他は同様にして行ったところ、表4と5のように、良好な結果が得られた。

【0281】＜比較例4＞実施例1において、キャリア1がキャリア21である他は同様にして行ったところ、表4と5のように、実施例1に比べて、カブリ、トナー飛散に関して大きく劣るようになった。これは、疎水性酸化鉄内部のケイ素成分またはマグネシウム成分が添加されていないために、キャリアの残留磁束密度が大きく、また流動性が劣るためであると考えられる。

【0282】＜実施例18＞実施例1において、キャリア1がキャリア22である他は同様にして行ったところ、表4と5のように良好な結果が得られた。

【0283】＜実施例19＞実施例1において、キャリア1がキャリア23である他は同様にして行ったところ、表4と5のように、実施例1に比べて、カブリ、トナー飛散に関して若干劣るようになった。これは、疎水性酸化鉄の金属成分の添加量が多く、キャリア造粒時の反応を阻害し、SFが大きくなり流動性等が若干悪化したためと考えられる。

【0284】＜実施例20＞実施例1において、キャリア1がキャリア24である他は同様にして行ったところ、表4と5のように良好な結果が得られた。

【0285】＜実施例21～27＞実施例1において、キャリア1がキャリア25～31である他は同様にして行ったところ、実施例17同様良好な結果が得られた。

【0286】＜実施例28＞実施例1において、キャリア1がキャリア32である他は同様にして行ったところ、表4と5のように良好な結果が得られた。

【0287】＜実施例29＞実施例1において、キャリア1がキャリア33である他は同様にして行ったところ、表4と5のように良好な結果が得られた。

【0288】＜実施例30＞実施例1において、キャリア

1がキャリア34である他は同様にして行ったところ、表4と5のように良好な結果が得られた。

【0289】＜実施例31＞実施例1において、キャリア1がキャリア35である他は同様にして行ったところ、表4と5のように良好な結果が得られた。

【0290】＜実施例32＞実施例1において、キャリア1がキャリア36である他は同様にして行ったところ、表4と5のように、実施例1に比べて、カブリ、トナー飛散に関して若干劣るようになった。これは、キャリア表面をアミノプロピルトリメトキシシランで処理していないため、高温下でのトリボ付与能が弱いために若干悪化したためであると考えられる。

【0291】＜実施例33～35＞実施例1において、トナー1がトナー2～4である他は同様にして行ったところ、表4と5のように良好な結果が得られた。

【0292】＜実施例36、37＞実施例1において、キャリア1がキャリア37、38である他は同様にして行ったところ、表4と5のように良好な結果が得られた。

【0293】＜比較例5＞実施例1において、キャリア1がキャリア39である他は同様にして行ったところ、表4と5のように、全体的にがさついた画像となった。これはキャリアの粒径が小さいために、静電荷像担持体へ付着しやすく、傷を生じやすくなったためと推測される。

【0294】＜実施例38、39＞実施例1において、キャリア1がキャリア40、41である他は同様にして行ったところ、表4と5のように良好な結果が得られた。

【0295】＜比較例6＞実施例1において、キャリア1がキャリア42である他は同様にして行ったところ、表4と5のように、実施例1に比べて、カブリ、トナー飛散に関して劣るようになった。これは、キャリアの流動性が悪いために、トナーへの帯電付与能が悪化したためと考えられる。

【0296】＜実施例40＞実施例1において、補給用現像剤の補給及び現像剤の排出を行わない他は同様に行ったところ、表4と5のように良好な結果が得られた。

【0297】

【表4】

	キャリア	画像濃度 (D1.6:初期/2万枚後)			ハイライト部の画質 (初期/2万枚後)			かぶり (初期/2万枚後)		
		N/N	N/L	H/H	N/N	N/L	H/H	N/N	N/L	H/H
実施例1	キャリア1	1.51/1.50	1.46/1.41	1.50/1.58	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A	A/B
実施例2	キャリア2	1.50/1.49	1.45/1.40	1.50/1.59	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A	A/B
実施例3	キャリア3	1.51/1.49	1.45/1.40	1.49/1.59	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A	A/B
実施例4	キャリア4	1.49/1.48	1.46/1.40	1.49/1.59	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A	A/B
実施例5	キャリア5	1.51/1.50	1.45/1.41	1.50/1.59	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A	A/B
実施例6	キャリア6	1.51/1.50	1.46/1.42	1.50/1.58	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A	A/B
実施例7	キャリア7	1.51/1.49	1.45/1.38	1.47/1.55	A/A	A/B	A/B	A/A	A/A	A/B
実施例8	キャリア8	1.50/1.49	1.43/1.35	1.49/1.40	A/A	A/B	B/B	A/B	A/B	B/C
実施例9	キャリア9	1.49/1.48	1.45/1.36	1.51/1.40	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	B/B
実施例10	キャリア10	1.50/1.48	1.46/1.36	1.51/1.40	A/A	A/B	A/B	A/B	A/B	B/B
実施例11	キャリア11	1.51/1.47	1.44/1.37	1.50/1.43	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	B/B
実施例12	キャリア12	1.50/1.46	1.47/1.35	1.45/1.43	A/B	A/B	B/B	B/B	B/B	B/C
比較例1	キャリア13	1.44/1.40	1.48/1.27	1.40/4.58	B/C	B/C	B/D	B/C	C/D	C/D
実施例13	キャリア14	1.50/1.51	1.44/1.41	1.51/1.57	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A	A/B
実施例14	キャリア15	1.51/1.49	1.45/1.40	1.49/1.59	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A	A/B
実施例15	キャリア16	1.50/1.49	1.45/1.42	1.50/1.57	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A	A/B
実施例16	キャリア17	1.51/1.49	1.45/1.40	1.49/1.59	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A	A/B
比較例2	キャリア18	1.40/1.27	1.27/1.10	1.50/1.67	B/D	B/D	B/D	C/C	C/D	C/D
比較例3	キャリア19	1.48/1.35	1.44/1.28	1.38/1.27	B/C	B/C	B/D	B/C	C/D	C/D
比較例4	キャリア20	1.48/1.37	1.44/1.29	1.39/1.30	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A
実施例17	キャリア21	1.50/1.50	1.47/1.43	1.51/1.55	B/C	B/C	B/D	B/C	C/D	C/D
実施例18	キャリア22	1.51/1.50	1.46/1.42	1.50/1.54	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A
実施例19	キャリア23	1.50/1.49	1.43/1.25	1.51/1.50	A/A	B/B	B/C	A/A	A/B	B/C
実施例20	キャリア24	1.50/1.51	1.47/1.44	1.51/1.54	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A
実施例21	キャリア25	1.52/1.50	1.48/1.45	1.53/1.60	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A
実施例22	キャリア26	1.51/1.53	1.46/1.42	1.49/1.57	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A	A/B
実施例23	キャリア27	1.50/1.50	1.45/1.41	1.52/1.57	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A
実施例24	キャリア28	1.53/1.55	1.47/1.44	1.54/1.61	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A
実施例25	キャリア29	1.51/1.54	1.45/1.40	1.51/1.55	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A	A/B
実施例26	キャリア30	1.48/1.50	1.45/1.41	1.49/1.55	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A
実施例27	キャリア31	1.51/1.51	1.46/1.43	1.52/1.56	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A
実施例28	キャリア32	1.50/1.48	1.46/1.36	1.51/1.41	A/A	A/B	A/B	A/B	A/B	B/B
実施例29	キャリア33	1.50/1.48	1.45/1.41	1.51/1.53	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A
実施例30	キャリア34	1.51/1.47	1.45/1.40	1.51/1.60	A/A	A/B	A/B	A/A	A/B	A/B
実施例31	キャリア35	1.50/1.43	1.45/1.40	1.50/1.40	A/A	A/A	B/B	A/B	A/A	A/B
実施例32	キャリア36	1.50/1.44	1.44/1.34	1.50/1.54	A/A	A/A	B/B	A/B	A/A	B/B
実施例33	キャリア1	1.51/1.50	1.46/1.41	1.50/1.56	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A	A/B
実施例34	キャリア1	1.51/1.50	1.46/1.39	1.50/1.58	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A	A/B
実施例35	キャリア1	1.51/1.49	1.46/1.41	1.50/1.59	A/A	A/A	A/A	A/A	A/A	A/B
実施例36	キャリア37	1.48/1.42	1.37/1.30	1.48/1.50	B/B	B/B	B/B	B/B	B/B	B/B
実施例37	キャリア38	1.51/1.50	1.43/1.38	1.50/1.58	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B
比較例5	キャリア39	1.44/1.35	1.30/1.21	1.37/1.27	C/D	C/D	C/D	C/D	C/D	C/D
実施例38	キャリア40	1.47/1.41	1.38/1.30	1.46/1.50	B/B	B/B	B/B	B/B	B/B	B/B
実施例39	キャリア41	1.50/1.50	1.44/1.39	1.48/1.55	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B	A/B
比較例6	キャリア42	1.43/1.35	1.30/1.20	1.36/1.27	C/D	C/D	C/D	C/D	C/D	C/D

	キャリア	静電荷像担持体の傷による画像欠落			トナー飛散(2万枚後)		
		N/N	N/L	H/H	N/N	N/L	H/H
実施例1	キャリア1	A	B	A	A	A	B
実施例2	キャリア2	A	B	A	A	A	B
実施例3	キャリア3	A	B	A	A	A	B
実施例4	キャリア4	A	B	A	A	A	B
実施例5	キャリア5	A	A	A	A	A	B
実施例6	キャリア6	A	A	A	A	A	B
実施例7	キャリア7	A	B	B	A	A	B
実施例8	キャリア8	A	B	C	A	B	C
実施例9	キャリア9	A	B	B	A	B	B
実施例10	キャリア10	A	B	B	B	B	B
実施例11	キャリア11	B	B	B	B	B	B
実施例12	キャリア12	A	A	A	B	B	C
比較例1	キャリア13	D	D	D	C	C	D
実施例13	キャリア14	A	A	A	A	A	B
実施例14	キャリア15	A	A	A	A	A	B
実施例15	キャリア16	A	A	A	A	A	B
実施例16	キャリア17	A	A	A	A	A	B
比較例2	キャリア18	C	C	D	D	D	D
比較例3	キャリア19	C	C	D	C	C	D
比較例4	キャリア20	A	A	A	A	A	A
実施例17	キャリア21	B	C	D	C	C	D
実施例18	キャリア22	A	B	A	A	A	A
実施例19	キャリア23	A	B	A	A	B	C
実施例20	キャリア24	A	A	A	A	A	A
実施例21	キャリア25	A	A	A	A	A	A
実施例22	キャリア26	A	A	A	A	A	A
実施例23	キャリア27	A	A	A	A	A	A
実施例24	キャリア28	A	B	A	A	A	A
実施例25	キャリア29	A	A	A	A	A	A
実施例26	キャリア30	A	A	A	A	A	A
実施例27	キャリア31	A	A	A	A	A	A
実施例28	キャリア32	A	B	A	B	B	B
実施例29	キャリア33	A	A	A	A	A	A
実施例30	キャリア34	A	B	A	A	A	A
実施例31	キャリア35	B	A	B	A	A	B
実施例32	キャリア36	A	A	B	A	A	B
実施例33	キャリア1	A	B	A	A	A	B
実施例34	キャリア1	A	B	A	A	A	B
実施例35	キャリア1	A	B	A	A	A	B
実施例36	キャリア37	B	B	B	B	B	B
実施例37	キャリア38	B	B	A	A	A	B
比較例5	キャリア39	D	D	C	D	D	D
実施例38	キャリア40	A	A	A	B	B	B
実施例39	キャリア41	A	A	A	A	A	B
比較例6	キャリア42	A	A	A	D	D	D
実施例40	キャリア1	A	B	A	A	B	B

【0299】

【発明の効果】本発明のキャリアは、残留磁化が低く、かつ流動性が高いので、カブリ、トナー飛散の発生が防止または抑制され、良好な画像を長期にわたって得ることができる。また、キャリアの飽和磁化が高いので、静電荷像担持体へのキャリア付着がなく、長期にわたって高画質なトナー画像を形成し得ることができる。

【0300】さらに、本発明のキャリアは、温度に左右されることなく、トナーへの帯電付与能が安定しているため、長期にわたって高画質濃度で高精細なカラー像をし得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の補給用現像剤が使用されるロータリー回転方式の現像装置を備えた画像形成装置の一つの実施の形態である図を示す。

【図2】図1の現像装置の一つの実施の形態である図を示す。

【図3】図1の現像装置を説明するための拡大構成図を示す。

【図4】図3の現像装置の一つの実施の形態である図を示す。

【図5】本発明のクリーナーレスシステムに使用される

現像装置を備えた画像形成装置の一つの実施の形態である図を示す。

【図6】本発明のフルカラー画像形成装置の一つの実施の形態である図を示す。

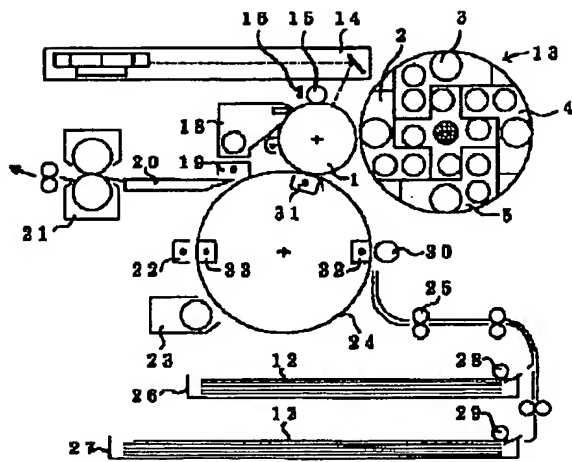
【図7】図5で用いられる画像形成装置に使用される現像バイアスの非連続の交流電界を有するバイアスを示す。

【図8】体積抵抗の測定に用いたセルの模式図を示す。

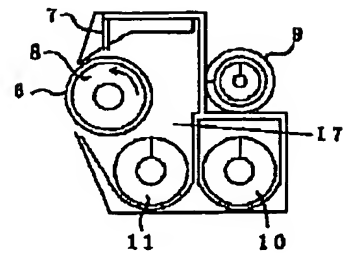
【符号の説明】

- | | |
|-------------------|------------------|
| 1 感光ドラム | 47 隔壁 |
| 2, 3, 4, 5 現像装置 | 48 補給用現像剤 |
| 6 現像スリーブ | 49 現像剤 |
| 7 規制ブレード | 49a トナー |
| 8 マグネットローラ | 49b キャリア |
| 9 補給現像剤収容装置 | 50 補給口 |
| 10, 11 現像剤搬送スクリュウ | 51 マグネットローラ |
| 12 転写材 | 52 搬送スリーブ |
| 13 現像装置 | 53 磁性粒子 |
| 14 露光手段 | 54 レーザー光 |
| 15 ローラー帯電装置 | 55 転写材(記録材) |
| 17 現像槽 | 56 バイアス印加手段 |
| 18, 23 クリーニング装置 | 57 転写ブレード |
| 19, 22, 33 除電装置 | 58 トナー濃度検知センサー |
| 20 搬送ガイドブザイ部材 | 61a 感光ドラム |
| 21 定着機 | 62a 一次帯電器 |
| 24 転写ドラム | 63a 現像器 |
| 25 レジローラー | 64a 転写ブレード |
| 26, 27 給紙トレイ | 65a 補給用現像剤 |
| 28, 29 送りローラー | 67a レーザー光 |
| 30 対向ローラー | 68 転写材担持体 |
| 31 転写装置 | 69 分離帯電器 |
| 32 吸着装置 | 70 定着器 |
| 34 現像剤排出口 | 71 定着ローラー |
| 35 現像剤回収口 | 72 加圧ローラー |
| 37 現像剤一次保管部 | 73 ウェップ |
| 38 現像剤回収オーガ | 75, 76 加熱手段 |
| 40 静電荷像担持体(感光ドラム) | 79 転写ベルトクリーニング装置 |
| 41 現像剤担持体(現像スリーブ) | 80 駆動ローラー |
| 42 マグネットローラ | 81 ベルト従動ローラー |
| 43 現像装置 | 82 ベルト除電器 |
| 46, 47 現像剤搬送スクリュウ | 83 レジストローラ |
| 45 規制ブレード | 85 トナー濃度検知センサー |
| | 121 下部電極 |
| | 122 上部電極 |
| | 123 絶縁物 |
| | 124 電流計 |
| | 125 電圧計 |
| | 126 電源 |
| | 127 サンプル |
| | 128 ガイドリング |

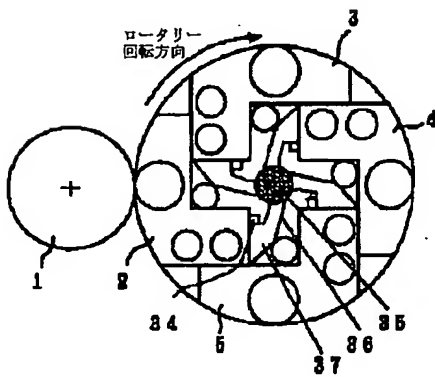
【図1】



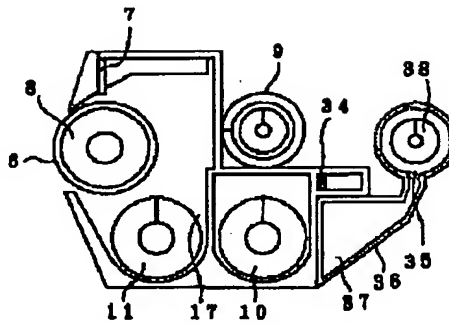
【図2】



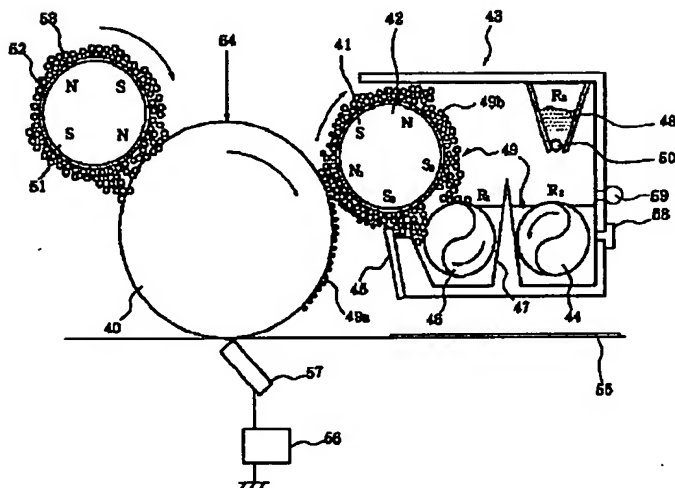
【図3】



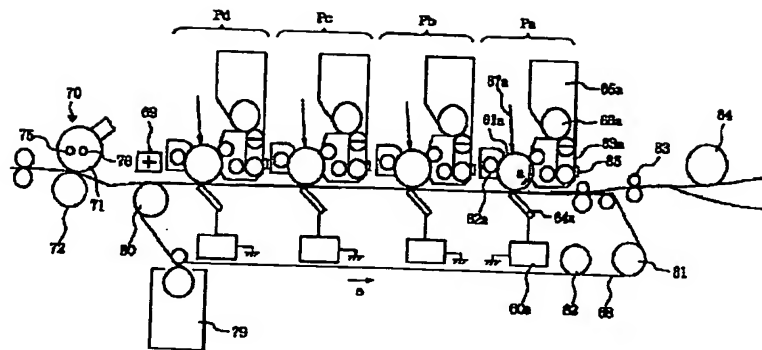
【図4】



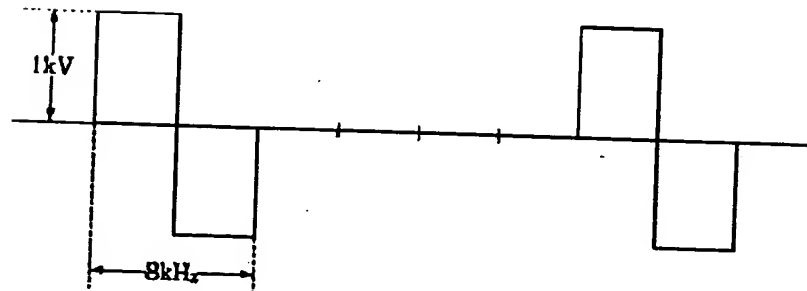
【図5】



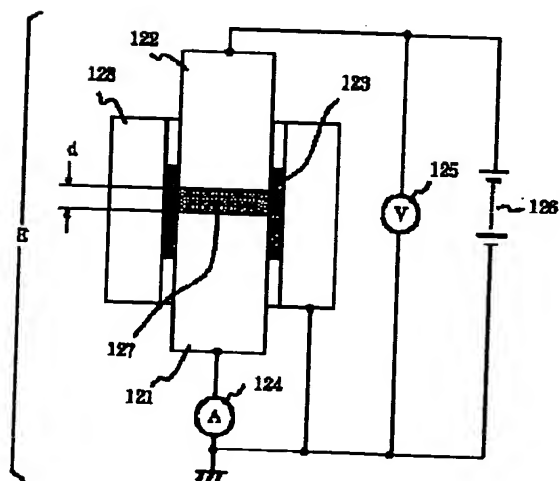
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 吉▲崎▼ 和己
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノ
ン株式会社内

(第 1) 102-328493 (P 2002-32%JL8

F ターム(参考) 2H005 AA01 AA06 AA08 AA21 BA03

BA06 BA11 BA15 CA04 CA12

CA14 CA26 CB03 CB07 CB10

CB13 DA05 EA02 EA05 EA07

EA10 FA02

